

I. *Photochemische Untersuchungen;*
von R. Bunsen und H. Roscoe.

Dritte Abhandlung.

2. Erscheinungen der photochemischen Induction.

Die Verwandtschaft oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer chemischen Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Größe nach unabänderlich Gegebenes, das wie alle Kräfte und wie die Materie selbst weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter andern Umständen wieder verliert.

Unter dieser Ausdrucksweise kann vernünftiger Weise nichts anderes verstanden werden, als dafs die Theilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer chemischen Kräfte folgen können, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden. Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung erfolgen soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung, oder bei der Fortpflanzung der Elektrizität in Leitern, oder bei der Vertheilung des Magnetismus im Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlags durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperatur-Erhöhung, oder durch katalytische Einflüsse, oder durch Insolation eine chemische Reaction hervorrufen.

Einem solchen Verbindungswiderstande entspricht eine Verbindungsfähigkeit, deren Gröfse durch diejenige Masse eines Körpers gemessen wird, welche sich unter dem Einflusse der Einheit der Kraft in der Einheit der Zeit chemisch verbindet.

Den Act, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer gröfseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir *chemische Induction* nennen, und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektrizität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche bei der Beseitigung dieses Widerstandes sich thätig zeigten.

Die Wirkungsweise der von dem Einflusse des Verbindungswiderstandes befreiten Verwandtschaft, d. h. das Gesetz, dem diese allen störenden Einflüssen entzogene Kraft gehorcht, ist uns vollkommen unbekannt. Mit der Kenntnifs desselben würde die wichtigste Aufgabe der Chemie gelöst seyn.

Scheint auch dieses Ziel nach dem heutigen Stande unseres Wissens noch in der weitesten Ferne zu liegen, so dürfte es doch schon jetzt an der Zeit seyn, sich nach Erfahrungen umzusehen, welche als Ausgangspunkte auf diesem noch völlig unangebauten Felde der Forschung dienen können. Die interessanten Beziehungen, in denen die photochemischen Erscheinungen zu dieser Frage stehen, haben daher unsere Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen.

Schon Draper ist es nicht entgangen, dafs die Wirkungen des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff nicht momentan eintreten, sondern dafs dazu eine längere Dauer der Bestrahlung erforderlich ist. Diese Thatsache hat Hrn. Draper zu der Annahme verleitet, dafs das Chlor durch Insolation in einen bleibenden, erst nach Wochen wieder verschwindenden allotropischen Zustand übergehe, in welchem es sich von dem gewöhnlichen Chlor durch eine gröfsere Verbindungsfähigkeit unterscheide.

Wir werden in der Folge zeigen, daß der Grund der schwächeren Wirkung in den ersten Phasen der Bestrahlung keineswegs in einem solchen allotropischen Zustand des Chlors gesucht werden kann, sondern daß es sich dabei um einen jener eigenthümlichen Vorgänge handelt, die wir eben unter dem Namen der chemischen Induction erwähnt haben.

Wir wollen zunächst die Erscheinung selbst betrachten, und dann zu den Einflüssen übergehen, von denen sie abhängig ist.

Läßt man die von einer constanten Lichtquelle ausgehenden chemischen Strahlen durch ein Wasserstoffchlorgemisch fallen, das frisch bereitet ist oder nach schon stattgehabter Bestrahlung längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen blieb, so findet in dem ersten Augenblicke der Insolation keine bemerkbare Salzsäurebildung statt. Erst nach Verlauf einiger Zeit tritt eine schwache Wirkung ein, die sich während einer ziemlich langen Dauer stetig bis zu einem constant bleibenden Maximum steigert.

Die folgenden Versuche geben ein Beispiel dieses allmählichen Anwachsens der Wirkungen bei constant erhaltener Bestrahlung.

Die erste Verticalspalte enthält die Dauer der Bestrahlung in Minuten, die übrigen geben das Salzsäurevolumen, welches während einer Minute in den einzelnen durch die Zeiten der ersten Columnne gemessenen Perioden der Bestrahlung gebildet wurde.

Zu den Versuchen 1 und 2 dienten vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehende Strahlen. Zu den Versuchen 3, 4, 5 und 6 wurde Lampenlicht benutzt.

Versuchsreihe I.

Zeit in Minuten.	Diffuses Sonnenlicht		Lampenlicht.			
	No. des Versuchs 1.	No. des Versuchs 2.	No. des Versuchs 3.	No. des Versuchs 4.	No. des Versuchs 5.	No. des Versuchs 6.
1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,25	4,13
2	0,0	0,0	1,58	0,0	4,71	10,42
3	0,9	0,0	0,50	0,0	6,26	10,42
4	1,0	0,21	0,00	0,0	5,20	13,53
5	1,3	0,60	0,50	0,0	5,21	11,07
6	2,0	1,01	2,09	1,04	10,43	10,83
7	2,2	0,41	14,58	3,13	11,46	15,63
8	1,7	1,61	29,18	19,78	10,42	14,37
9	3,0	1,70	31,11*	29,19	13,33	20,24
10	5,2	2,73	30,36	32,68*	16,20	25,30
11	5,8*	3,43	32,38	33,40	20,24	26,44
12	5,7	6,34			25,30	45,74
13		7,67*			32,98	53,00
14					38,0	53,00
15					47,0*	55,06*
16					47,0	55,00
17					46,0	55,00
18					47,0	

Die ersten Wirkungen zeigten sich, wie man sieht, bei Versuch 4 nach 6 Min., bei Versuch 2 nach 4 Min., bei Versuch 1 nach 3 Min., bei Versuch 3 nach 2 Min. und bei Versuch 5 und 6 war schon nach Verlauf von einer Minute eine bedeutende Wirkung eingetreten.

Das Maximum der Wirkung¹⁾ trat ein bei Versuch 5 und 6 nach 15 Min., bei Versuch 1 nach 11 Min., und bei Versuch 3 und 4 nach 9 Min.

Wir können aus diesen Versuchen zunächst den Schluß ziehen:

dafs die Zeitdauer, bis zu welcher die ersten Spuren der photochemischen Induction bemerkbar werden und bis zu welcher das Maximum derselben eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist.

Unter den Einflüssen, von denen diese Verschiedenhei-

1) Bei diesen Versuchen, wie auch in der Folge, haben wir die Zahlen, von welcher ab die Wirkungen bei gleicher Bestrahlung constant bleiben, mit einem Sternchen bezeichnet.

ten bedingt werden, spielt zunächst die *Masse* des insolirten Gases eine wichtige Rolle. Dieser Einfluss der Masse lässt sich leicht nachweisen, wenn man verschieden lange Säulen des Gasmisches in Gefäßen von gleichem Querschnitt gleichzeitig unter denselben Umständen ein und derselben Bestrahlung aussetzt. Wir haben uns dazu der schon in Abhandlung II, S. 46. beschriebenen gläsernen Cylinder von verschiedener Tiefe bedient. Die Tiefen des Cylinders No. I, II und III verhielten sich der Reihe nach nahezu wie 2,6:1,5:1,0. Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Nachdem wir uns durch wiederholte Prüfungen, die wir übergehen zu dürfen glauben, überzeugt hatten, daß Chlorknallgas, 24 Stunden lang in diesen Cylindern im Dunkeln aufbewahrt, keine nachweisbare Veränderung erleidet, wurden dieselben zu dem communicirendem System Fig. 1 Taf. I Abhandlung II mittelst der luftdichten Kautschukverbindungen *bb* vereinigt ¹⁾ und noch das Glasrohr *r*, dessen Rauminhalt genau bestimmt war, mit dem System verbunden. Als darauf ein durch die Röhre *c* eingeleiteter Strom getrockneten elektrolytischen Chlorknallgases diese Gefäße im Dunkeln bei constanter Temperatur längere Zeit durchströmt hatte, wurden unter sorgfältiger Vermeidung jeder Temperaturerhöhung sämtliche Kautschukverbindungen durch geeignete Klemmschrauben geschlossen und gleichzeitig die herrschende Temperatur *T* und der Barometerstand *P* beobachtet. Um über die Reinheit des Gases Gewissheit zu haben, titrirten wir das in der Röhre *r* aufgefangene Gas. Stimmt das aus dieser Titrirung mittelst der Formel

$$1) \quad c = \frac{773}{i} \cdot \frac{Cl}{j} a (nt - t_1)^2$$

1) Man darf sich bei solchen Versuchen niemals vulkanisierter Kautschukröhren bedienen, weil der Schwefelgehalt derselben zur Bildung von Chlorschwefel Veranlassung giebt, welcher die Glasplatten beschlägt und trübt.

2) Annalen S. 47 dieses Bandes.

gefundene Chlorvolumen mit dem nach Formel

$$2) c_1 = \frac{CP}{(1+0,00366 T) \times 0,76} \quad 1)$$

aus dem Rauminhalt der Röhre berechneten überein, so liefs sich die Reinheit des Gases als erwiesen betrachten.

Mit den so gefüllten Gefäfsen wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 1. Cylinder I und II wurden dicht neben einander genau in derselben Lage einer zweistündigen vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehenden Bestrahlung ausgesetzt. Bei dem Verschliessen der Gefäfsse war die Temperatur $T=12^{\circ},9\text{C.}$ und der Barometerstand $P=0,7533$. Der Rauminhalt C betrug bei dem Glasrohr r Fig. 1 Taf. I Abhandlung II 34,81 Cubikcentimeter, bei dem Cylinder I 190,24 Cubikcentim., bei dem Cylinder II 113,03 Cubikcentim. und bei dem Cylinder III 73,42 Cubikcentim. Die Titrirung gab:

Versuchsreihe II A.

	Rohr r .	Cylinder I.	Cylinder II.	Cylinder III.
α	0,002487	0,002487	0,002487	0,002487
n	1	6	4	1
t	78,6	70,0	70,0	70,0
t^1	3,9	6,8	41,0	28,0

Aus der Berechnung dieser Elemente folgt:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.	Vers. 3. Cylinder III.
Chlorgemisch bei 0° u. 0,76 vor der Insolation	180,1	107,0	69,5
Dasselbe nach der Inso- lation	180,4	104,4	18,3
Auf 100 Vol. Gas gebildete Salzsäure	0,0	2,4	73,7

Hätte das zu den Versuchen benutzte Gas genau aus gleichen Raumtheilen Chlor und Wasserstoff bestanden, so würde das in der Röhre r enthaltene auf 0° und 0,76 re-

1) Ann. S. 48 dieses Bandes.

ducirte aus dem Rauminhalt C dem Drucke P und der Temperatur T berechnete Chlervolumen 16,4 haben betragen müssen. Die Titirung ergab für dies Volumen in der That 16,3, woraus sich schliessen lässt, dass das zu den Versuchen benutzte Gas die normale Zusammensetzung besaß. Der große Verlust von 73,7 im dritten Cylinder konnte nicht von einem undichten Verschluss herrühren, da ein 12 Stunden lang in demselben Cylinder im Dunkeln aufbewahrtes Chlorgemisch keine Veränderung erlitt.

Eine zweite mit dem Rohr r und den Cylindern I und II bei $T=12^{\circ},9\text{C.}$ und $P=0^{\text{m}},7521$ ausgeführte Beobachtung, bei der die vom wolkenlosen Zenith ausgehende Bestrahlung drei Stunden dauerte, lieferte folgende Werthe:

Versuchsreihe II B.

	Rohr r	Cylinder I.	Cylinder II.
a	0,002487	0,002487	0,002487
n	1	5	1
t	79,9	79,0	79,7
t'	5,2	32,0	48,5

Aus diesen Werthen erhält man:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.
Chlorgemisch bei 0° u. $0,76$ vor der Insolation	179,8	106,8
Dasselbe nach der Insolation	160,3	13,2
Auf 100 Theile Gas gebildete Salzsäure	10,8	87,6

Da die Titirung des Gases in der Röhre r 16,3 Chlor auf 16,5 Wasserstoff gab, so lässt sich annehmen, dass auch hier die Zusammensetzung des Chlorgemisches eine normale war.

Wir haben noch zwei Versuche mit Lampenlicht angestellt, bei denen die Lichtstärke gleich blieb, aber zwei verschieden lange Säulen der Chlormischung insolirt wurden:

Bei dem ersten dieser Versuche war die durchstrahlte Gassäule 154^{mm} tief, bei dem zweiten betrug ihre Tiefe 81^{mm}.

In der folgenden Zusammenstellung dieser Versuche enthält die erste Verticalspalte die Beobachtungszeiten von dem Beginn der Bestrahlung an gerechnet; die zweite und dritte giebt die diesen Zeiten entsprechenden chemischen Wirkungen der Reihe nach für die 154^{mm} und 81^{mm} lange Gassäule gemessen durch die in 15" gebildete Salzsäure

Versuchsreihe III.

Zeit in Sec.	1. Vers. 154 ^{mm}	2. Vers. 81 ^{mm}
0	0,0	0,0
30	0,9	1,0
60	1,8	2,4
90	3,9	5,1
120	5,5	6,7
150	6,4	8,2*
180	7,7	8,0
210	8,8	8,2
240	?	8,6
270	?	8,0
300	10,1*	8,2
330	10,3	8,6
360	11,4	8,0
390	10,4	
420	11,2	
450	10,5	

Mittlere constante Wirkung 10,7

8,2

In der großen Gasmasse betrug daher die Wirkung nach vollendeter Induction im Mittel 10,7, in der kleineren 8,2. In der großen war die Induction nach 4½ Minuten, in der anderen, fast doppelt so kleinen, nach 2 Minuten beendet. In der kleinen nahm dieselbe rascher zu als in der großen. Es läßt sich daraus der Schluß ziehen:

dafs die photochemische Induction um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst ganz gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist.

Aus den Curven No. 1 und 2, Fig. 1 Taf. V, die beide einen Wendepunkt haben, ist dieß Verhältnifs ersichtlich. Die Abscissenlinie entspricht den Beobachtungszeiten, die Ordinaten geben die diesen Zeiten zukommenden Wirkun-

gen, gemessen durch die in 15" gebildete Salzsäure. No. 1 bezieht sich auf die 154^{mm} lange Gassäule, No. 2 auf die kürzere 81^{mm} lange.

Die Abnahme der Inductionszeit mit der Masse erscheint auf den ersten Blick sehr räthselhaft. Bei den zuerst angeführten Versuchen geschah die Insolation unter ganz gleichen Umständen in verschiedenen langen Gassäulen von sonst völlig gleichen Dimensionen. In den größeren Cylindern wurde daher ganz dieselbe Gasschicht ganz unter denselben Umständen durchstrahlt, wie in dem kleinsten, nur dafs ausserdem noch eine weitere Schicht derselben Wirkung in den größeren Cylindern unterlag, und doch war die Wirkung in den kürzeren Gassäulen stets gröfser als in den längeren. Bei der 83 Millimeter langen Säule der Versuchsreihe II A Vers. 1 war die Wirkung gar nicht mehr nachweisbar. Bei der nur 32^{mm} langen des Vers. 3 betrug sie über 73 Proc.

Die vollständige Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung ergibt sich aus Versuchen, die wir erst später in diesem und dem folgenden Abschnitte mittheilen können. Wir werden dort zeigen, dafs die Lichtwirkung in einem Chlorgemisch nach den tieferen vom Lichte durchstrahlten Schichten hin ziemlich rasch abnimmt, und dafs die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases im Dunkeln oder in geschwächtem Lichte verringert wird. Gelangen daher Molecüle des bereits inducirten Gases durch Diffusion in solche tiefere Schichten, so verlieren sie unter dem Einflusse der schwächeren Bestrahlung einen Theil ihrer Verbindungsfähigkeit wieder. Es ergibt sich daraus die Nothwendigkeit, bei photochemischen Inductionsversuchen eine möglichst dünne Schicht von Chlorknallgas im Bestrahlungsgefäfs anzuwenden. Wir haben daher zu den folgenden Versuchen stets das bereits oben beschriebene vor der Lampe geblasene kleine Insolationsgefäfs i Fig. 2 Taf. II Abhandlung II angewandt, welches wir auf die Weise angefertigt haben, dafs wir eine vor der Lampe geblasene Glaskugel so weit zwischen zwei nassen Brettern während des Aus-

Für die in den Ueberschriften angegebenen Verhältnisse der Lichtstärken giebt Columnne *a* die Zeit der Bestrahlung in Minuten, Columnne *b* und *c* die dieser Zeit entsprechende Wirkung, in zwei Beobachtungsreihen gemessen durch die Gasvolumen, welche in einer Minute zu Salzsäure verbunden wurden, und Columnne *d* das Mittel aus *b* und *c*. Bei der Lichtstärke 1,00 zeigten sich daher erst nach 5 Minuten langer Bestrahlung die ersten meßbaren Wirkungen. Bei der Lichtstärke 1,78 traten die Wirkungen schon in der ersten Minute ein. Bei der Lichtstärke 2,45 zeigte sich nach der ersten Minute eine noch erheblichere Wirkung, und bei der Lichtstärke 4,17 betrug dieselbe nach einer Minute schon mehr als die Hälfte der Maximumwirkung.

Die Induction steigerte sich bis zum Maximum bei der Lichtstärke 1 in 9 Minuten, bei der Lichtstärke 1,78 in 5 Minuten, bei der Lichtstärke 2,45 in 3 bis 4 Minuten und bei der Lichtstärke 4,17 in 3 Minuten. Die Differenzen der beobachteten Wirkungen zeigen, daß die Zunahme der photochemischen Induction sich allmählich zu einem Maximum steigert und dann wieder langsamer erfolgt. Bei der Lichtstärke 1 beträgt diese Differenz in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 12,5, in der dritten 14,6, in der vierten 2,2. Bei der Lichtstärke 1,78 ist die Zunahme in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 8,7, in der dritten 22,3, in der vierten 20,6, in der fünften 2,5, und ebenso in ähnlicher Weise bei den übrigen Versuchen.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

- 1) daß die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist, um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem größeren Verhältniß als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;
- 2) daß die Zeit, welche vom Beginn der Induction bis zur Maximumwirkung verfliest, mit wachsender Lichtstärke ebenfalls abnimmt, und zwar in einem viel geringeren Verhältniß als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

3) daß die *Zunahme der Induction* in einem allmählich wachsenden Verhältniß fortschreitet, ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich langsamer wird.

Die Curven Fig. 2 Taf. V, in denen die Abscissen die Zeitdauer der Bestrahlung und die Ordinaten die zugehörigen in der Zeiteinheit beobachteten chemischen Wirkungen bezeichnen, sind aus dem Mittel *d* der Beobachtungsreihen *b* und *c* construirt; sie zeigen das Gesetz, nach welchem der Verbindungswiderstand des Chlorknallgases mit der Lichtstärke bei der Bestrahlung abnimmt.

Es bot sich nun in Beziehung auf das Ergebniß dieser Versuche die Frage dar, ob der Zustand erhöhter Verbindungsfähigkeit, in welchen das Chlorknallgas durch Insolation versetzt wird, ein bleibender oder ein nur auf die Dauer der Lichtwirkung beschränkter ist. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Wir füllten den Apparat mit noch nicht insolirtem Gase an und beobachteten von 30 zu 30 Sekunden die Zunahme der Wirkung bis das Maximum eingetreten war. Das Insulationsgefäß wurde nun eine Minute lang verdunkelt, nach Beseitigung der Verdunkelung die Beobachtung wieder fortgesetzt, bis das Maximum abermals erreicht war, und diese Verdunkelungen nach jedesmal wieder erreichtem Maximum auf immer längere Zeiträume ausgedehnt.

Die erste Verticalcolumnne der folgenden Tabellen enthält die vom jedesmaligen Zeitpunkt der aufgehobenen Verdunkelung an gerechnete Zeit der Beobachtungen, die folgenden Verticalcolumnnen enthalten die diesen Zeiten entsprechenden Lichtwirkungen, ausgedrückt durch die in 30 Sekunden erzeugte Salzsäure. Die zweite der Verticalcolumnnen giebt diese Wirkung für noch gar nicht induirtes Gas, die folgenden für ein Gas, das nach jedesmal vollständig eingetretener Induction 30, 2, 8 und 16 Minuten verdunkelt war. Die letzte Verticalcolumnne enthält das Mittel aus den Wirkungen des ursprünglichen, noch gar nicht insolirten und des durch die Verdunkelung wieder in den ursprünglichen Zustand völlig zurückgekehrten Gases.

Versuchsreihe V.

Beobachtungen A.

	No. 6.	No. 7.	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.
Zeit in Minuten.	Nicht inducirtes Gas.	Inducirtes Gas 30' verdunkelt.	Inducirtes Gas 2' verdunkelt.	Inducirtes Gas 4' verdunkelt.	Inducirtes Gas 8' verdunkelt.	Inducirtes Gas 16' verdunkelt.	Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	1,2	0,5	0,5	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	4,5	2,5	1,5	0,0	0,0
1,5	0,0	0,5	5,0	5,0	?	1,0	0,3
2,0	0,0	0,2	5,3	5,3	5,0	3,0	0,1
2,5	1,0	0,8	5,7	5,2	5,6	4,4	0,9
3,0	2,0	2,1	4,5	5,2	5,6	5,8	2,1
3,5	3,5	4,3	5,5	5,0	5,8	6,2	3,9
4,0	4,5	4,3	5,5	6,0	5,0	5,1	4,4
4,5	4,0	5,2	5,0	5,0	6,0	5,9	4,6
5,0	5,0	6,5	5,0	5,0		5,0	5,8
5,5	5,0	5,0					5,0

Beobachtungen B.

(Gegen achtmal kleineres Insulationsgefäß von anderer Form.)

	No. 6.	No. 7.	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.
Zeit in Minuten.	Nicht inducirtes Gas.	Inducirtes Gas 30' verdunkelt.	Inducirtes Gas 2' verdunkelt.	Inducirtes Gas 4' verdunkelt.	Inducirtes Gas 8' verdunkelt.	Inducirtes Gas 16' verdunkelt.	Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	5,1	3,1	1,0	?	0,0
1,0	0,0	0,0	6,6	6,1	4,2	2,2	0,0
1,5	0,0	0,0	6,3	6,1	6,1	2,5	0,0
2,0	2,7	1,0		6,1	6,6	5,0	1,9
2,5	5,2	3,0			6,1	6,3	4,1
3,0	5,2	3,5				6,0	4,4
3,5	6,2	5,5					5,9
4,0	6,3	6,0					6,2
4,5							

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich sehr bald von selbst im Dunkeln wieder her.
- 2) Mag die Induction durch Verdunkelung völlig oder theilweise aufgehoben seyn, immer stellt sie sich nach

demselben Gesetz wieder her. Das Anwachsen derselben erfolgt nach aufgehobener Verdunkelung mit wachsender Beschleunigung, bis ein Maximum erreicht ist, von dem aus die Zunahme wieder verzögert wird.

- 4) Die Zunahme der Induction bei der angewandten Lichtstärke geht viel schneller vor sich als die Abnahme bei der Verdunkelung.

Die aus den Beobachtungen *A* construirten nach einander folgenden Curven No. 1, 2, 3, 4, 5 Fig. 3 Taf. VI zeigen das Gesetz, nach welchem die Wiederherstellung der Induction erfolgt, wenn dieselbe zuvor durch successiv länger währende Verdunkelungen immer mehr und mehr abgenommen hat. Die Abscissen entsprechen der Zeit der Bestrahlung in Minuten, die Ordinaten bezeichnen die diesen Zeiten zugehörigen Lichtwirkungen, gemessen durch die in $\frac{1}{2}$ Minute gebildete Salzsäuremenge. Bei No. 1 war das bis zum Maximum inducirte Gas zwei Minuten und bei den folgenden Curven, No. 2, 3, 4 und 5 der Reihe nach 4, 8, 16 und 30 Minuten lang vor der Bestrahlung verdunkelt worden.

Die Beobachtungen *B* derselben Versuchsreihe geben zu kurze Inductionsauern, um das Gesetz durch eine ähnliche graphische Darstellung daran deutlich machen zu können.

Das Maximum der Wirkungszunahme stellt sich bei diesen Curven wieder durch einen Wendepunkt dar. Die Curven Fig. 4 Taf. VI *A* und *B* geben in aufsteigender Linie die einer Minute entsprechenden chemischen Wirkungen für die in Minuten ausgedrückten Bestrahlungszeiten der ersten Abscissenlinie, und in absteigender Linie die chemischen Wirkungen nach Verlauf der in der zweiten Abscissenlinie angegebenen Verdunkelungszeiten. Die Horizontale, in welche die Curven endigen, drückt hier, wie bei den Curven Fig. 1, 2 Taf. V, und 3 Taf. VI, das Maximum der Induction aus, bei welchem, wie wir später sehen werden, die chemische Wirkung der Zeit proportional geworden ist.

Wir haben die Ursache, welche verhindert, daß sich die Theilchen eines Gemisches von Chlor und Wasserstoff im Dunkeln zur Salzsäure verbinden, einem Widerstande zugeschrieben, der eine Schwächung erleidet, wenn das Chlorgemisch der Bestrahlung ausgesetzt wird. Umgekehrt giebt es Umstände, durch welche dieser Widerstand eine erhebliche Verstärkung erfahren kann. Dieser Fall tritt ein, wenn dem normal zusammengesetzten Chlorgemische kleine Mengen anderer Gase beigemischt werden. Bei Versuchen über den Einfluß solcher Beimengungen stößt man auf eine große Schwierigkeit. Um nämlich vor dem störenden Einflusse der Diffusion und Absorption gesichert zu seyn, darf man keineswegs dem im Bestrahlungsgefäße vorhandenen normalen Chlorgemisch das fremde Gas nur einfach hinzufügen, sondern man sieht sich genöthigt, beide gemeinschaftlich so lange durch alle Flüssigkeiten des Apparates streichen zu lassen, bis ein absorptiometrisches Gleichgewicht eingetreten ist. Das elektrolytische Chlorknallgas aufzufangen, mit dem fremden Gase zu mischen, und dann erst durch den Apparat streichen zu lassen, ist völlig unausführbar, da es kein Mittel giebt, große Mengen Chlor ohne Verunreinigung aufzubewahren und fortzuleiten. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch überwunden, daß wir das beizumischende Gas durch denselben Strom, der uns das elektrolytische Knallgas lieferte, abschieden und gemeinschaftlich mit diesem letzteren in den Apparat strömen ließen. Durch Abzweigung eines Nebenstromes, den man durch zwei getrennte mit Salzsäure oder Wasser gefüllte Zellen leitet, läßt sich eine beliebige Menge Chlor, Sauerstoff oder Wasserstoff abscheiden, welche ganz unabhängig von den Stromschwankungen während der ganzen Dauer des Versuchs in einem constanten Verhältnisse zu den durch den Hauptstrom abgeschiedenen Elektrolyten steht. Auf diese Weise haben wir uns die constant zusammengesetzten Gasmengen verschafft, welche zu den nachfolgenden Versuchen benutzt sind.

Die Beobachtungen, welche eine sehr lange Zeit in An-

spruch nahmen, wurden immer nur dann erst als brauchbar angesehen, wenn das Maximum der Induction nach wiederholtem Durchleiten des Gasmisches nahezu dasselbe blieb.

Das im Nachfolgenden zu dem ersten Versuche verwandte wasserstoffhaltige Gasmisch wurde auf die Art analysirt, daß eine gemessene Portion desselben von Chlorknallgas durch Bestrahlung befreit und das rückständige Wasserstoffgas gemessen wurde. Es enthielt nur $\frac{1}{1000}$ Wasserstoffgas mehr als das normale Chlorknallgas.

Die erste Verticalspalte der folgenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten, die übrigen geben die photochemische Wirkung in diesen Zeiten bei einer Temperatur von $16^{\circ},3\text{C.}$ und bei 0,755 Barometerstand gemessen durch das in einer Minute gebildete Salzsäurevolumen.

Versuchsreihe VI.

Beobach- tungszeiten.	Normales Gas für sich.	Normales Gas mit $\frac{1}{1000}$ Wasserstoff.	Normales Gas nach weiterem Durchleiten.	Normales Gas für sich.
0				
1	15,6	8,3	7,3	17,7
2	24,0	12,5	13,5	28,1
3	27,1	14,6	13,6	30,2
4	29,9	14,6	16,6	37,9
5	38,5	15,8	12,5	43,5*
6	38,5	15,4	13,6	?
7	44,7*	18,2*	12,5	43,0
8	43,3	15,2	12,2	42,0
9		16,2	14,2	44,0
10		17,2	14,2	43,0
11		16,2	15,2	
12		17,7	16,2	
13			16,2	
14			15,7	

Das Inductionsmaximum des normalen Gases war zu Anfang der Versuchsreihe im Mittel 43,85, nach Beendigung derselben 43,10. Das neben dem Wasserstoffzusatz vorhandene normale Gas hatte daher während der Versuchsdauer seine photochemische Beschaffenheit nicht ge-

ändert. Dieses Inductionsmaximum der normalen Gas-
mischung 43,47 sank durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasser-
stoff bei dem ersten Versuch auf 16,78 und bei dem zwei-
ten auf 16,03, also im Mittel auf 16,40 herab.

Das Gas war durch den Wasserstoffüberschufs von 1 auf
1,003 ausgedehnt; dieselbe Ausdehnung würde es erlitten
haben, wenn die Temperatur $16^{\circ},3$, bei der die Beobachtun-
gen ausgeführt wurden, auf $t = 17^{\circ},1$ gestiegen wäre, wie
sich einfach aus der Gleichung $\frac{(1 + 0,00366 \times 16,3)}{(1 + 0,00366 t)} = \frac{1}{1,003}$
ergiebt. Da nun unseren früheren Beobachtungen zufolge
Ausdehnungen durch Temperaturunterschiede von so gerin-
gem Belang noch keinen bemerkbaren Einfluß auf die Ver-
bindungsfähigkeit des Chlorknallgases ausüben, so muß die
Kraft, welche diese Verbindungsfähigkeit von 43,5 auf 16,4
erniedrigte, eine chemische gewesen seyn und zwar eine
von den Theilchen der Wasserstoffbeimischung ausgehende.

Es handelt sich daher bei diesen Vorgängen um ein
Contactphänomen, das sich von allen fremden Einflüssen
befreit in seiner reinsten Form darstellt. Diefes führt uns
auf das specielle Gebiet der katalytischen Erscheinungen,
die in ihren Beziehungen zu den chemischen Wirkungen
des Lichts ein ganz besonderes Interesse darbieten. Um
diese Beziehungen zu verstehen, müssen wir uns zuvörderst
von dem Wesen der Katalyse selbst eine klare Vorstellung
zu machen suchen. Alle Chemiker stimmen darin überein,
dafs die Phänomene der Verwandtschaft auf specifischen An-
ziehungen beruhen, welche zwischen den Theilchen sub-
stantiell verschiedener Körper vor sich gehen. Diese An-
ziehungen müssen nothwendiger Weise auch dann noch
fortbestehen, wenn die Theilchen verhindert werden, dem
Zuge derselben Folge zu leisten, d. h. sich chemisch zu
verbinden. Denken wir uns die Theilchen *a* und *b* einan-
der so weit genähert, dafs sie eine chemische Anziehung
auf einander ausüben können, und denken wir uns in die
Wirkungssphäre beider das Theilchen *c* eines dritten Kör-
pers gebracht, so wird dasselbe ebenfalls eine Anziehung

auf *a* und *b* ausüben müssen. Der Zug, mit dem sich jetzt *a* und *b* zu verbinden streben, wird nicht mehr derselbe bleiben können, sondern er wird die Resultirende aller Kräfte werden, welche von *a*, *b* und *c* ausgehen. Es ist daher leicht begreiflich, daß die Anziehungen, welche zwei Theilchen chemisch zu verbinden streben oder schon chemisch verbunden halten, in der Wirkungssphäre eines dritten Körpers ganz andere werden müssen, und daß mithin der Contact eines solchen dritten Körpers die Verbindung der ihm zunächst liegenden Moleculé nach Umständen aufheben oder herbeiführen kann.

Von dieser Seite bietet die Erklärung der Contactsphären keine Schwierigkeiten dar. Was man darin besonders Räthselhaftes und Unerklärliches gefunden haben will, ist der Umstand, daß eine beliebig kleine Masse einer Substanz eine beliebig große Masse einer andern in Verbindung führen oder zersetzen kann, ohne dadurch von ihrer zersetzenden oder verbindenden Kraft etwas einzubüßen, gleich als ob eine Arbeit geleistet werden könnte, für welche kein Aequivalent an Arbeit, Wärme oder lebendiger Kraft verloren ginge. Allein wir dürfen nur die Umstände etwas näher ins Auge fassen, unter denen die Contacterscheinungen auftreten, um uns sogleich zu überzeugen, daß in diesen Erscheinungen durchaus kein solcher Widerspruch mit den Grundprincipien der Mechanik liegt, wie man ihn darin zu finden geglaubt hat, sondern daß sie nur ganz gewöhnliche und einfache Aeußerungen der chemischen Verwandtschaft sind. Denn denken wir uns eine Anzahl chemisch verbundener Theilchen um eine Contactssubstanz gelagert, so wird zu der Anziehung, welche die verbundenen Theilchen chemisch zusammenhält, noch die Anziehung der Contactssubstanz zu jedem der verbundenen Theilchen hinzukommen und die Resultirende aller dieser Anziehungen eine solche werden können, daß die verbundenen Theilchen sich trennen. Ist die Trennung erfolgt und die Contactssubstanz von den nunmehr getrennten Theilchen umlagert, so muß jede fernere Wirkung aufhören. Entfernt man aber die getrennten Theilchen

und ersetzt man sie durch andere noch nicht getrennte, so muß sich der erste Vorgang wiederholen, und zwar ins Unendliche so oft wiederholen, als man neue Theilchen an die Stelle der alten bringt. Aber gerade der mit dieser Hinwegführung und Ersetzung der zu katalysirenden Theile nothwendig verbundene Kraftaufwand ist es, welcher das Arbeitsäquivalent für die bei der Katalyse selbst geleistete Arbeit bildet. Eben dadurch, daß der aus der Katalyse hervorgehende Körper vermöge seiner specifischen Schwere zu Boden fällt, oder durch Wärmeverbrauch in Gas verwandelt unter Efferescenz entweicht oder durch capillare Kräfte in der Flüssigkeit diffundirt wird, um neuen noch nicht katalysirten Moleculen Platz zu machen, eben dadurch wird so viel Kraft aufgewendet, als der bei dem Acte der Katalyse geleisteten Arbeit entspricht.

Nach dieser Auffassung handelt es sich nicht um Erscheinungen ganz besonderer und eigenthümlicher Art, sondern um einen Vorgang, der immer als eine nothwendige Aeußerung der Verwandtschaft ins Spiel treten muß, wo eine in chemischer Action begriffene Masse substantielle Veränderungen ihrer Theile erleidet.

Es hat bisher an genauen Mitteln gefehlt, die Abhängigkeit dieser Contactswirkungen von der Masse und Substanz, von der Zeit und allen andern Einflüssen, welche dabei in Betracht kommen, der Größe nach zu bestimmen. Unsere photochemischen Maafsbestimmungen eröffnen dazu einen Weg, welcher nicht uninteressante Aufschlüsse über diese merkwürdigen Phänomene verspricht. Indem wir uns vorbehalten, später noch einmal auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückzukommen, können wir an dieser Stelle nur in so weit darauf eingehen, als es zum Verständniß der Inductionsgesetze nöthig ist. In dieser Beziehung lassen sich zunächst aus den oben mitgetheilten mit Wasserstoff ausgeführten Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Das Maximum der photochemischen Induction des normalen Chlorgemisches sinkt durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff von 100 auf 37,8 herab.

- 2) Diese Schwächung der Verbindungsfähigkeit beruht nicht auf der durch den Wasserstoffzusatz bedingten Verdünnung, sondern auf einer von dem Wasserstoff ausgehenden katalytischen Wirkung.

Noch auffallender als bei Wasserstoff zeigt sich der Einfluss, welchen kleine Mengen fremden Gases auf die Verbindungsfähigkeit des normalen Chlorgemisches ausüben bei Zusatz von Sauerstoff, wie man aus den folgenden mit verschiedenen Sauerstoffmengen angestellten Versuchen entnehmen kann:

Versuchsreihe VII.

Temperatur 15,4; Barometerstand. 0^m,755.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Beobach- tungszeit in Minuten.	Normales Gas für sich.	Normales Gas mit $\frac{5}{1000}$ Sauer- stoff.	Normales Gas nach längerem Durchleiten.	Normales Gas mit $\frac{1,3}{1000}$ Sauer- stoff.	Normales Gas für sich.
0					
1	5,2	1,0	4,0	1,0 *	15,6
2	7,3	2,0	5,0	2,0	24,0
3	9,4	4,0	3,0	1,0	27,1
4	11,5	3,0	3,0	1,0	29,9
5	13,5	3,0	5,0	1,0	38,5
6	15,6	4,0	6,0	1,0	38,5
7	20,3	4,0	3,0	2,0	44,7
8	24,3	4,0	3,0	1,0	?
9	30,4	5,0 *	3,0	1,0	47,0 *
10	36,9	5,0	4,0 *	1,0	45,0
11	40,0	4,0	5,0	1,0	47,0
12	48,0	4,0	6,0	1,0	
* 13	53,0 *	5,0	5,0	1,0	
14	53,0	5,0	4,0	2,0	
15		5,0	5,0	2,0	
16		5,0			

Die erste Columnne enthält die Zeiten der Beobachtungen in Minuten, die übrigen die in einer Minute durch Bestrahlung gebildete Salzsäure. Die constant gewordene Wirkung des normalen Gases betrug im Mittel vor den Versuchen und nach denselben 48,8. Durch $\frac{5}{1000}$ Sauerstoffzusatz sank sie auf 4,7, und durch Zusatz von $\frac{1,3}{1000}$ auf 1,3 herab.

Die Versuche zeigen daher,

- 1) daß die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases eine noch viel größere Schwächung durch Sauerstoff als durch Wasserstoff erleidet, und zwar in einem solchen Maasse, daß das Inductionsmaximum durch einen $\frac{5}{1000}$ betragenden Sauerstoffzusatz von 100 auf 9,7 und durch einen Sauerstoffzusatz von $\frac{13}{1000}$ von 100 auf 2,7 herabsinkt. Es folgt ferner aus diesen Versuchen,
- 2) daß das unter dem katalytischen Einflusse des Sauerstoffs verringerte Inductionsmaximum durch Bestrahlung in kürzerer Zeit erreicht wird als das größere Inductionsmaximum des normalen Gases.

Im Folgenden geben wir die katalytische Wirkung eines dem normalen Gase beigemengten Chlorüberschusses. Die etwas großen Ungleichheiten, welche sich in den einzelnen Beobachtungen zeigen, rühren von einem zufälligen capillaren Widerstande im Beobachtungsrohr her, und verschwinden, wenn man die Mittel aus mehreren Ablesungen nimmt.

Versuchsreihe VIII.

Beobach- tungszeit.	Normales Gemisch vor den Versu- chen.	Normales Gemisch nach den Versuchen.	Normales Gas mit $\frac{10}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{7,5}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{10,0}{1000}$ Chlor.
0					
1	8,3	3,1	2,1	2,1	0,0
2	20,8	14,6	6,7	2,6	0,0
3	26,1	55,9	14,8	10,9	0,0
4	35,3	56,0	26,0	21,9	15,6
5	43,5	57,3*	34,0	25,9	13,5
6	50,2		32,9	30,2	18,8
7	60,0*		37,4*	26,0	19,8
8	61,0		36,0	27,6	23,5*
9	?		39,5	29,1*	25,3
10	60,0		35,0	31,5	?
11			35,0	30,5	25,9
12			35,0	30,5	24,0
13				26,5	23,0
14				29,5	24,0

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß vom Chlor ein viel geringerer katalytischer Einfluß auf die photochemische Induction ausgeübt wird als von Wasserstoff oder Sauerstoff, und daß das Inductionsmaximum durch $\frac{10}{1000}$ Chlor von 100 auf 60,2 durch $\frac{75}{1000}$ von 100 auf 50,3 und durch $\frac{180}{1000}$ von 100 auf 41,2 herabsinkt.

Es schien uns von besonderem Interesse die katalysierende Wirkung zu bestimmen, welche Salzsäure auf das normale Chlorgemisch ausübt. Wäre die Einwirkung dieser Säure so erheblich wie die der eben betrachteten Gase, so würden die Angaben unseres Instruments bei Anwendung verschieden gestalteter und verschieden großer Insulationsgefäße, wie sie zur Erforschung der photochemischen Gesetze unentbehrlich sind, von sehr zweifelhaftem Werthe seyn. Denn so schnell auch die Salzsäureabsorption erfolgen mag, immer würde doch die in dem normalen Gasmisch während der Bestrahlung noch nicht absorbirte Menge der Säure mit den Dimensionen des Bestrahlungsgefäßes mehr oder weniger wechseln müssen. Glücklicher Weise zeigen die folgenden Versuche für die katalytische Wirkung der Salzsäure einen so verschwindend kleinen Werth, daß sich ihr Einfluß gar nicht mehr nachweisen läßt. Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 16°,4 in der Weise angestellt, daß das Bestrahlungsgefäß zuerst mit reinem Wasser und dann mit Salzsäure von 1,148 specifischem Gewicht gefüllt wurde, wobei die Beobachtungen jedesmal nicht eher benutzt wurden, als bis durch wiederholtes Hindurchleiten von Gas eine Maximumwirkung eingetreten war.

Um in dem Gase des Inductionsgefäßes den Gehalt an Salzsäure zu bestimmen, wurde ein Litre Luft bei 16°,4 C. durch Salzsäure, vom specifischen Gewichte der im Insulationsgefäß benutzten, vermittelt einer Aspiratorvorrichtung geleitet, und nachdem sie auf diese Weise mit Salzsäure geschwängert war, durch einen mit chlorfreier Alkalilösung gefüllten Kugelapparat hindurchgesogen. Die Alkalilösung gab mit Salpetersäure übersättigt und mit Silberoxydlösung

gefüllt 0,0086 Grm. Chlorsilber, was 1,3 Cubikcentimeter Salzsäuregas in 1 Litre Luft von 16°,4 C. und 0^m,7516 Druck entspricht.

Der Chlormischung des Insulationsgefäßes waren daher 0,13 Proc. Salzsäure beigemischt. Die photochemische Messung mit diesem Gasgemisch gab:

Versuchsreihe IX.

Beobachtungszeit nach Minuten.	Gas mit reinem Wasser.	Gas neu durch- geleitet.	Gas mit $\frac{1}{1000}$ Salzsäure.
0			
1	10,4 *	10,4 *	
2	12,0	9,9	12,5 *
3	12,0	11,0	13,5
4	12,5	10,4	9,4
5	11,5	11,5	8,3
6	8,3	11,5	9,4
7	10,3		9,4
8	10,1		12,3
9			12,1
10			12,1
11			10,1
12			11,1

Das Mittel aus der ersten Beobachtungsreihe ist 10,9, aus der zweiten 10,8 und aus der dritten 10,9. Diese Uebereinstimmung, die wir noch durch andere Versuche belegen könnten, zeigt:

dafs ein Gehalt von 0,13 Proc. Chlorwasserstoffsäure im normalen Chlorgemisch keinen bemerkbaren Einfluß auf die Induction ausübt.

Die bisher betrachteten Bedingungen, unter welchen das Chlorknallgas bei der Bestrahlung in den inducirten Zustand übergeht, liefsen es als möglich erscheinen, dafs sich nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie ein substantiell verschiedener Körper verhalte. Die folgenden Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Dieselben wurden in der einfachen Weise ausgeführt, dafs zu dem im Bestrahlungsgefäß befindlichen, auf das Maximum der Induction gebrachten Chlorgemisch eine an der Scale gemessene Menge nichtinducirten Gases hinzugefügt und

die Zeit beobachtet wurde, bis zu welcher das anfängliche Inductionsmaximum wieder hergestellt war.

Versuchsreihe X.

Beobachtete Zeit in $\frac{1}{2}$ Min	Inducirtes Gas.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,2}{1000}$ nicht inducirt. Gase.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,4}{1000}$ nicht inducirt. Gase.
0			
0,5	7,5 *	4,0	4,0
1	6,5	4,0	6,0
1,5	7,0	4,5	6,0
2	8,0	3,0	5,0
2,5	7,0	5,0	8,0 *
3		7,0 *	7,5
3,5		7,5	7,5
4		7,5	8,0
4,5		7,5	7,5
5		7,5	
5,5			

Diese Versuche zeigen daher,

- 1) daß nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie eine Contactssubstanz wirkt;
- 2) daß schon ein Zusatz von $\frac{6}{1000}$ des erstern bewirken kann, daß die Induction von 100 auf 55,5¹⁾ herabsinkt.

Die Curven Fig. 5 Taf. V stellen die Abhängigkeit dar, in welcher die photochemische Induction des Chlorknallgases von der Masse und Substanz beigemengter Gase steht. Die Abscissenlinie giebt die Volumina der zugesetzten Gase auf 1000 Volumina der normalen Chlormischung, und die Ordinaten der Wirkung, welche bei gleichbleibender Lichtstärke unter dem Einflusse dieser zugesetzten fremden Gase ausgeübt werden.

Eliminirt man aus den Werthen der Beobachtung den Einfluß, welchen die durch das hinzugefügte Gas bewirkte Ausdehnung ausübt, und reducirt man die chemische Wirkung auf die Einheit der Lichtstärke, so lassen sich aus den so berechneten Größen Curven construiren, welche die Abhängigkeit der katalysirenden Wirkung von der

1) Mittlere Wirkung der ersten Beobachtungsreihe gleich 100 gesetzt.

Substanz und Masse der Contactssubstanz ausdrücken. Unsere Versuche sind indessen noch nicht zahlreich und umfassend genug, um schon hier auf diese Betrachtungen näher eingehen zu können.

Wir sind noch auf eine andere sehr merkwürdige Beziehung der photochemischen Induction geführt worden, welche für diese ganze Klasse von Erscheinungen besonders wichtig ist, und die in Folgendem besteht:

Im Dunkeln erzeugtes, von jeder Spur fremder Beimischungen befreites, normales Gas gebraucht, wie wir gezeigt haben, eine gewisse Zeit, um durch Bestrahlung auf das Inductionsmaximum gebracht zu werden. Diese Zeit ändert sich nicht, wenn ein solches Gas im Dunkeln längere Zeit vor der Bestrahlung sich selbst überlassen wird, Enthält es dagegen nur Spuren fremder Beimischungen, die so verschwindend klein seyn können, daß sie auf die Größe des Inductionsmaximums gar keinen bemerkbaren Einfluß mehr ausüben, so verkürzt sich die zur Herstellung des Inductionsmaximums erforderliche Bestrahlungsdauer, wenn man die Gasmischung vorher im Dunkeln einige Zeit sich selbst überlassen hat. Diese Erscheinung tritt am augenfälligsten hervor, wenn man schon so lange Gas durch den Apparat geleitet hat, daß die letzten nur noch nach Billiontheilen zu schätzenden Luftbeimengungen so gering geworden sind, daß ihre weitere Beseitigung schon keinen verringernden Einfluß mehr auf das Inductionsmaximum ausübt. Wir geben von mehreren zur Constatirung dieser Thatsache angestellten Versuchsreihen nur die folgende, welche mit einem flachen, nur 2 bis 3 Cubikcentimet. Gas fassenden Insolationsgefäß ausgeführt wurde, durch welches schon zwei Tage lang viele Litres Chlorknallgas geleitet waren. Die oberste Horizontalspalte der Tabelle enthält die Nummer der Beobachtungsreihen in der Ordnung, wie sie angestellt wurden; die zweite enthält die Verdunkelungszeiten des jedesmal im Dunkeln neu entwickelten Gases; die dritte giebt die Zeit an, während welcher zwischen je zwei Beobachtungsreihen neues Gas durch den

Apparat geleitet wurde. Die den Argumenten der Horizontalspalten entsprechenden Verticalcolumnen geben die Gröfse der photochemischen Wirkungen zu den in der ersten Verticalcolumnne enthaltenen Beobachtungszeiten.

Versuchsreihe XI.

	No. 1. 0'	No. 2. 30'	No. 3. 0'	No. 4. 30'	No. 5. 0'	No. 6. 30'	No. 7. 0'	No. 8. 30'	No. 9. 0'	No. 10. 40'
	4'	4'	4'	?	20'	1')	2'	5'	4'	
0'										
1	?	2,1	3,1	5,2	4,3	1,0	10,0	2,1	6,3	2,2
2	6,3	9,4	8,3	15,6	16,7	21,9	19,3	21,8	20,8	12,2
3	7,3	20,8	10,4	22,9	19,8	28,1*	22,9	27,0*	21,9	21,9
4	10,4	21,9	11,5	23,3	21,9	27,8	25,5	27,3	25,0	24,3
5	12,6	24,0	15,6	25,3	23,9	28,3	26,1*	27,3	28,5*	26,7*
6	14,6	26,3*	17,7	27,3*	26,3*	29,4	26,8	29,3	28,3	25,8
7	?	27,3	19,8	26,9	25,3		28,8	26,8	28,5	26,3
8	19,2	26,3	22,3	27,0	27,3		28,0			
9	23,3	27,9	26,3*		29,8					
10	24,3		26,3							
11	24,3		26,9							
12	28,0*									
13	28,0									
14	28,0									
15	28,0									
16	28,0									

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt:

- 1) dafs der Verbindungswiderstand des noch nicht völlig von Luft befreiten Gases, wenn dasselbe im Dunkeln sich selbst überlassen wird, abnimmt;
- 2) dafs diese freiwillig im Dunkeln eintretende Abnahme in dem Maafse geringer wird, als die Reinheit des Gases bei fortgesetztem Gasdurchleiten zunimmt;
- 3) dafs diese Abnahme des Verbindungswiderstandes noch statt hat, wenn das Gas so rein geworden ist, dafs bei dessen fortgesetztem Durchleiten durch das Bestrahlungsgefäfs schon keine Vermehrung des Inductionsmaximums mehr bemerkbar ist.

Den Versuchen entsprechen in der Ordnung, wie sie angestellt sind, folgende wie man sieht immer gleich bleibende Mittelwerthe der Inductionsmaxima, die von den mit Sternchen bezeichneten Beobachtungen an gerechnet sind:

- 1) Entwicklungsgefäfs gewechselt und lange Zeit hindurchgeleitet.

No. 1.	28,0	+ 0,6
» 2.	27,0	— 0,4
» 3.	26,8	— 0,9
» 4.	27,1	— 0,3
» 5.	27,2	— 0,2
» 6.	28,4	+ 1,0
» 7.	27,4	0,0
» 8.	27,5	+ 0,1
» 9.	28,1	+ 0,7
» 10.	26,3	+ 1,1
Mittel		27,4

Die Curven Fig. 6 Taf. VI geben ein anschauliches Bild von der Abnahme des Verbindungswiderstandes bei der Verdunkelung. Die Abscissenlinien drücken die Dauer der Bestrahlung, die Ordinaten die dieser Bestrahlungsdauer entsprechenden chemischen Wirkungen aus, gemessen durch die in einer Minute gebildete Salzsäure. Alle mit ungeraden Nummern versehenen Curven stellen in der Ordnung von unten nach oben den Gang der Induction des in immer größerer Reinheit frisch dargestellten Gases dar; die mit geraden Nummern versehenen dagegen zeigen den Gang der Induction, nachdem dasselbe Gas eine längere Zeit sich selbst im Dunkeln überlassen blieb. Man sieht, daß die flächeren Curven des frisch bereiteten Gases No. 1, 3, 5, 7 und 9 sich mit wachsender Reinheit des Gasgemisches immer mehr emporrichten, und den Curven, welche verdunkeltem Gase entsprechen, immer mehr nähern, bis beide in No. 9 und 10 nahe innerhalb der Beobachtungsfehler zusammenfallen.

Vollkommen chemisch reines Chlorknallgas verhält sich daher sehr verschieden von solchem, welches eine, wenn auch nur verschwindend kleine Verunreinigung enthält. Das erstere verändert seinen Verbindungswiderstand, im Dunkeln sich selbst überlassen, nicht. Bei dem andern verringert sich dieser Widerstand unter denselben Umständen von selbst, ähnlich wie eine aus ihrer Lage gebrachte Feder in Folge der elastischen Nachwirkung nach und

nach in die ursprüngliche Lage zurückkehrt. Es giebt mithin einen normalen Verbindungswiderstand w , welcher der vollkommen reinen Chlormischung zukommt, der sich nicht von selbst, sondern nur bei der Bestrahlung ändert, und einen erhöhten Verbindungswiderstand $w+n$, der nach und nach von selbst auf den normalen Widerstand w zurücksinkt. Es schien uns nicht unmöglich, daß dieser erhöhte Verbindungswiderstand $w+n$ mit der Substanz der Pole in Beziehung stehen könne, an dem das Gas sich abschied. Weitere Versuche haben uns aber gezeigt, daß ganz dieselben Erscheinungen eintreten, mag das Gas an Polen von Platin oder Kohle ausgeschieden werden.

Wenn wir die aus unseren Versuchen bisher abgeleiteten Gesetze der photochemischen Induction überblicken, so liegt es sehr nahe, eine Erklärung derselben in der einfachen Annahme zu suchen, daß das Chlor oder der Wasserstoff oder beide Gase durch Insolation in einen allotropischen Zustand leichter Verbindungsfähigkeit übergehen, oder mit anderen Worten, daß diese Gase (oder eines derselben) ähnlich dem gewöhnlichen und ozonisirten Sauerstoff bald passiv bald activ seyn können. Wenn diese Erklärung die richtige wäre, so müßten sich jene Gase auch dann noch in den Zustand der Induction versetzen lassen, wenn sie, jedes einzeln, der Bestrahlung ausgesetzt würden. Daß dieß aber keineswegs der Fall ist, haben uns directe Versuche gezeigt, die auf folgende Weise ausgeführt wurden.

Wir ließen die in zwei gesonderten Thonzellen bei Lichtausschluss auf gewöhnliche Art elektrolytisch entwickelten Gase jedes für sich durch zwei enge bündelförmig zusammengebogene 2 bis 3 Fuß lange Glasröhren streichen, welche durch die Fensterlade unseres verdunkelten Zimmers ins Helle geführt und von da wieder in das dunkle Zimmer zurückgeleitet wurden, wo sie sich zu einer mit dem Beobachtungsinstrumente communicirenden Röhre vereinigten. Mit Hülfe dieser dem Lichte ausgesetzten Glasröhren liefs sich jedes einzelne der gemischt in das Instru-

ment eintretenden Gase getrennt insoliren und auf die dabei eingetretenen Veränderungen der Verbindungsfähigkeit prüfen. Wir entwickelten das in getrennten Zellen abgeschiedene Gas, während die zur Insolation der getrennten Gase bestimmten Röhren sorgfältig mit schwarzen Pappkapseln verdunkelt waren, so lange, bis dasselbe die zu Beobachtungen erforderliche Empfindlichkeit erreicht hatte, und bestimmten den Gang der Induction durch zwei auf einander folgende Beobachtungsreihen, bei deren ersterer die Gase insolirt, bei deren letzterer dagegen jedes für sich der Bestrahlung zuvor ausgesetzt war. Bei der ersten der folgenden Versuchsreihen wurde helles vom gesammten Himmel ausgehendes Tageslicht, bei der zweiten directes Sonnenlicht zur Insolation benutzt. Die Verticalspalte I enthält die Zeit der Beobachtung, die Spalte II giebt die diesen Zeiten zugehörigen Wirkungen für die Dauer einer Minute, und zwar *a* für das nicht insolirte und *b* für das unmittelbar vorher insolirte Gas.

Versuchsreihe XII.

Erste Versuchsreihe mit Tageslicht.			Zweite Versuchsreihe mit directem Sonnenlicht.		
I.	II.		I.	II.	
	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>
0			0		
1	5,5	8,5	1	0,5	0,5
2	6,0	8,5	2	13,5	0,5
3	6,5	9,0	3	18,0	19,0
4	11,5	10,0	4	16,0	35,0
5	32,0	12,0	5	29,0	54,0
6	73,0	27,0	6	38,0	50,0
7	etc.	75,0 etc.	7	55,0 etc.	etc.

Ogleich die zur Insolation der getrennten Gase dienende Helligkeit bei diesen Versuchen so groß war, daß die Verbindungsfähigkeit der Gase, wenn sie gemischt gewesen wären, sich momentan bis zur explosiven Entzündung gesteigert haben würde, so zeigte sich bei den ganz

unter denselben Verhältnissen getrennt insolirten Gasen innerhalb der Gränzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler dieselbe Verindungsfähigkeit wie bei dem gar nicht insolirten Gase. Diese Versuche zeigen daher, daß das Licht weder im Wasserstoff noch im Chlor allein eine Veränderung hervorbringt und daß die in einem Gemische beider vom Lichte hervorgebrachten Wirkungen auf photochemischen Einflüssen beruhen müssen, welche sich lediglich nur auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Molecüle erstrecken.

Wir haben im Verlaufe dieser Untersuchung vielfach Gelegenheit gehabt, zu zeigen, daß die Curven, welche für eine gleichbleibende Lichtstärke die Zunahme der chemischen Wirkungen nach der Zeit ausdrücken, ein Maximum in der Wirkungszunahme zeigen, das sich durch einen Wendepunkt an der Curve zu erkennen giebt. Es schien uns nicht ohne Interesse, noch weiter zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der Inductionscurven in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt ihren Grund hat, oder ob der Einfluß des Lichts dabei eine besondere Rolle spielt. Wir haben daher noch einige Versuche über idiochemische Induction d. h. über die Zunahme der Verindungsfähigkeit bei Reactionen angestellt, die ohne äußere Mitwirkung der Wärme, des Lichtes oder anderer fremder Kräfte allein und ausschließlicly unter dem Einflusse chemischer Kräfte selbst vor sich gehen.

Es diente zu diesen Versuchen eine sehr verdünnte wässerige, mit Weinsäure versetzte Bromlösung, die bei ein und derselben Temperatur im Dunkeln sich selbst überlassen eine sehr langsame Zersetzung erleidet, bei der das freie Brom allmählich in Bromwasserstoffsäure übergeht.

Von dieser Lösung wurde nach den Zeiten $T_0, T_1 \dots T_n$ ein gleiches Volumen auf seinen Bromgehalt durch iodometrische Titrirung untersucht und durch Subtraction des so gefundenen Bromgehalts B_1 von dem zu Anfang des Versuchs vorhandenen Bromgehalt B_0 die Menge des vom Anfang des Versuchs bis zum Zeitpunkt der Titrirung in

Verbindung getretenen Broms $B_0 - B_1$ bestimmt. Bezeichnet man durch α die in einem Bürettengrade enthaltene Jodmenge, durch n die zur Zerstörung des Jods im Ueberschuß angewandte Masse schweflicher Säure, durch t die zur Zerstörung von ein Maafs schweflicher Säure nöthigen Bürettengrade, durch t_1 die zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten schweflichen Säure erforderlichen Bürettengrade, und durch Br und J die Atomgewichte des Jods und Broms, so erhält man die in dem untersuchten Flüssigkeitsvolumen enthaltene Brommenge B mit Hülfe der Gleichung:

$$B = \frac{\alpha(n t - t_1) Br}{J}.$$

Hat man auf diese Weise für die Zeiten T_0, T_1, \dots die in ein und demselben Maafs Bromflüssigkeit vorhandenen Brommengen B_0, B_1, \dots bestimmt, so ergeben sich daraus die von ein Theil des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Broms zu den Zeiten T_1, T_2, \dots in Verbindung getretene Brommengen gleich $\frac{B_0 - B_1}{B_0}, \frac{B_0 - B_2}{B_0}, \dots$

Die Flüssigkeiten der Versuchsreihe XIII enthielten bei Versuch 1 auf 1 Grm. Brom 1,139 krystallisirte Weinsäure und 648,9 Grm. Wasser; bei Versuch 2 auf 1 Grm. Brom 1,654 Weinsäure und 705,5 Wasser; bei Versuch 3 auf 1 Grm. Brom 6,6166 Weinsäure und 1410,2 Wasser. Bei sämtlichen Titrirungen war $\alpha = 0,0022593$. Als Werthe für J und Br wurden die Zahlen 794,37 und 500,00 bei der Berechnung angenommen.

Die folgende Zusammenstellung der Versuche giebt in der ersten Verticalspalte die Zeitdauer der freiwilligen Zersetzung in Stunden T_0, T_1, \dots , die zweite, dritte und vierte die Elemente der Titrirung, die fünfte die Werthe B_0, B_1, \dots und die letzte $\frac{B_0 - B_1}{B_0}$ den Bromverlust 1 Theil Brom für die successiven Zeiten T_0, T_1, \dots

Versuchsreihe XIII.

Versuch 1.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	30,2	53,4	0,10864	0,00000
2	1	17,2	92,6	0,10722	0,01307
18	2	29,7	52,3	0,10651	0,01961
20	2	19,1	46,7	0,10566	0,02743
26	2	15,0	44,0	0,10381	0,04446
42,5	2	40,9	56,5	0,10253	0,05624
65,5	2	39,7	45,6	0,07323	0,32574
88,5	1	16,4	59,9	0,06183	0,43068
136,5	1	35,5	68,6	0,04707	0,56673
163,0	1	50,5	79,5	0,04124	0,62039

Versuch 2.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	10,9	42,1	0,10424	0,00000
17	2	45,0	59,0	0,10381	0,00413
27	2	30,1	50,0	0,09415	0,09680
102,5	1	33,3	69,1	0,05091	0,51164
125	1	29,1	60,7	0,04493	0,56901
150	1	35,8	61,2	0,03612	0,65354
198	1	52,4	71,2	0,02673	0,74362

Versuch 3.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	1	5,0	42,6	0,05347	0,00000
17	1	22,5	59,0	0,05190	0,02935
27	1	18,3	50,0	0,04508	0,15695
76	1	18,4	35,5	0,02474	0,53538
102,5	1	63,4	69,1	0,00811	0,84841
125	1	58,3	60,7	0,00341	0,93616
150	1	60,1	60,1	0,00000	1,00000

Die den Versuchen 1, 2 und 3 entsprechenden Curven No. 1, 2 und 3 Fig. 7 Taf. V zeigen die Zunahme der gebildeten Bromwasserstoffsäure nach den auf der Abscissenlinie aufgetragenen Zeiten.

Es kann mithin, da auch diese Curven einen Wendepunkt haben, bei der idiochemischen Induction, wie bei der

photochemischen eine Phase im Verlaufe der Zersetzung geben, wo die Wirkungszunahme ein Maximum erreicht. Der Eintritt eines solchen Maximums scheint daher nicht in einer besonderen Eigenthümlichkeit der Lichtwirkungen, sondern in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte selbst zu liegen.

Die Gesetze der photochemischen Induction, welche wir in diesem Abschnitte festgestellt haben, geben den Schlüssel zur Erklärung für viele der räthselhaften Erscheinungen, welche den photographischen Processen zum Grunde liegen. Ohne hier auf die Beziehungen dieser Gesetze zu den Vorgängen bei der Photographie im Allgemeinen ausführlicher einzugehen, wollen wir nur einer Erscheinung Erwähnung thun, die so räthselhaft gewesen ist, daß man geglaubt hat, sie nur durch die Annahme einer ganz neuen Eigenschaft gewisser Lichtbestandtheile, sogenannter *«rayons continueurs»* erklären zu können. Diese Erscheinung beruht auf folgenden zuerst von E. Becquerel angestellten Beobachtungen. Setzt man eine iodirte Daguerre'sche Platte oder ein empfindliches photographisches Papier, welches zur Hälfte verdunkelt ist, einer gleichförmigen Bestrahlung aus, die nicht hinreicht einen unmittelbar sichtbaren oder durch photographische Präparation darstellbaren Lichteindruck zu erzeugen, so hat das Papier oder die Platte die Eigenschaft erlangt, wenn alle Punkte ihrer Oberfläche nun einer schwachen gleichförmigen Beleuchtung ausgesetzt werden, an der vorher insolirten Stelle sich zu schwärzen, während die vorher nicht insolirte noch unverändert bleibt. Geschah die erste kurze Insolation nicht an allen Stellen mit gleicher Lichtstärke, so erfolgt später die Schwärzung mit einer diesen Lichtstärken entsprechenden Intensität, und zwar so vollkommen, daß ein angefangenes Daguerre'sches Bild fast eben so vollkommen ausgearbeitet wird, als ob die ursprünglichen Abstufungen des Lichts, nicht aber ein an allen Stellen gleich starkes Licht darauf fortgewirkt hätte. Um diese auffallende Erscheinung zu erklären, bedarf es der Annahme nicht, daß

es eine besondere Klasse von Lichtstrahlen giebt, welche die photochemischen Wirkungen nur fortzusetzen, aber nicht einzuleiten vermögen. Die Erscheinung ist vielmehr eine einfache Folge der photochemischen Induction, und zeigt, daß sich die von uns nur für das Chlorknallgas nachgewiesenen Phänomene auch bei anderen photochemischen Processen, nur in etwas veränderter Form, wiederfinden. Wäre das Chlorknallgas ein fester Körper, der sich unbeschadet seiner Lichtempfindlichkeit wie Jodsilber auf Papier fixiren ließe, so müßte ein solches mit diesem Ueberzuge bedecktes Papier jenes auffallende Verhalten genau so zeigen, wie man es auf Daguerre'schen Platten oder photographisch wirksamen Schichten in der Wirklichkeit beobachtet. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, wollen wir uns vorstellen, daß eine solche Chlorknallgasschicht die Empfindlichkeit des Gases in Versuchsreihe IV Versuch *d* dieser Abhandlung besitze. Wir wollen uns ferner vorstellen, daß die Schicht zur Hälfte verdunkelt, zur Hälfte frei 5 Minuten lang wie in Versuch 1 bestrahlt worden sey, so ist die Wirkung auf dem verdunkelten wie auf dem beleuchteten Theile der Schicht immer noch 0, wie die Zahlen des Versuchs 1 zeigen. Die Platte wird daher weder auf dem verdunkelten noch auf dem beleuchteten Theile eine Veränderung zeigen und eben so wenig durch irgend ein Reagens eine solche erkennen lassen. Setzt man aber jetzt die ganze Schicht einer gleichförmigen Bestrahlung aus, so wird sich der eben verdunkelte Theil derselben ganz anders verhalten als der bereits insolirte. Dieser letztere wird nun in den ersten 5 Minuten eine Veränderung erleiden, welche durch die gebildete Salzsäuremenge $2,1 + 14,6 + 29,2 + 31,4 + 30,1 = 107,4$ ausgedrückt wird, während auf dem letzteren noch nicht insolirten Theile der Schicht in derselben Zeit und durch dieselbe Lichtmenge dem Versuche 1 *d* zufolge noch gar keine Salzsäurebildung stattfinden kann. Gäbe sich die Salzsäurebildung, wie bei dem Chlorsilber, durch eine dunkle Färbung zu erkennen, so würde der bei der ersten Bestrahlung verdunkelt ge-

haltene Theil der Wasserstoffchlorschicht auch jetzt noch weifs, der andere dagegen schwarz erscheinen, sich also genau so verhalten wie unter denselben Verhältnissen, die empfindliche Schicht einer Silberplatte oder eines photographischen Papiers.

Betrachten wir nun den zweiten Fall, wo ein durch verschiedene Lichtabstufungen begonnenes Bild bei einer darauf folgenden gleichförmigen Bestrahlung doch noch den früheren Lichtabstufungen entsprechend weiter ausgearbeitet und fortgebildet wird. Wir denken uns wieder eine fixirte Wasserstoffchlorschicht von der Empfindlichkeit der zur Versuchsreihe IV benutzten Chlormischung, und nehmen an, dafs auf die Stellen p_1 p_2 p_3 p_4 die auch bei jenen Versuchen benutzten Lichtstärken 1, 1,78, 2,45, 4,17 einwirken, so ist den Versuchen 1c, 2c, 3c zufolge nach Verlauf der ersten Minute die chemische Wirkung, gemessen durch die in der Minute gebildete Salzsäure, bei p_1 0, bei p_2 2,1, bei p_3 5,2 und bei p_4 65,6. Dividirt man diese Zahlen durch die zugehörigen Lichtstärken, so erhält man für die Salzsäuremengen, welche an den Stellen p_1 p_2 ... in gleichen Zeiten bei der Bestrahlung 1 also bei einer gleichförmigen Beleuchtung gebildet werden, der Reihe nach die Werthe 0, 1,18, 2,12, 15,7. Diese Zahlen drücken mithin die Verbindungsfähigkeit oder, was dasselbe ist, die Empfindlichkeit der sensiblen Schicht an den Stellen p_1 p_2 p_3 p_4 aus. Nach Verlauf der zweiten Minute würde die Empfindlichkeit an denselben Stellen 0, 6,07, 26,8, 29,3, und nach 3 Minuten würde sie 18,6, 32,7 und 54,7 geworden seyn. Man sieht daher, dafs die Empfindlichkeit der Schicht durch die ersten Lichteindrücke verändert wird, und zwar so verändert wird, dafs der gröfseren Helligkeit auch eine gröfsere Empfindlichkeit entspricht. Könnte man die Empfindlichkeit, welche die Schicht bei den ersten Lichteindrücken eines Bildes erlangt, durch Schattirungen auf dieselbe auftragen, so würden diese Schattirungen das Bild selbst darstellen. Bei gleichförmiger Bestrahlung mufs daher auch die chemische Wirkung diesem ideel-

len Bilde conform erfolgen, und wenn die chemische Wirkung durch eine Färbung sichtbar wäre, ein wirkliches Bild entstehen.

Nachdem wir in diesem Abschnitte die wichtigsten Erscheinungen der photochemischen Induction betrachtet haben, wollen wir uns in dem nächsten mit den Gesetzen beschäftigen, von welchen die chemischen Wirkungen des Lichtes nach vollendeter Induction beherrscht werden.

II. Ueber die Axenverhältnisse des Hemiorthotips; von Leander Ditscheiner.

Je mehr Bestimmungstücke eine Grundgestalt bedarf, je complicirter also das Axensystem eines Krystallsystemes ist, desto weniger kommt der Krystallograph in die Lage aus der Grundgestalt allein die nöthigen Bestimmungstücke herleiten zu müssen, denn es stehen ihm dann andere Gestalten zu Gebote, aus denen er diese Bestimmungstücke bequemer herzuleiten im Stande ist; und da bei solchen Fällen es sich nicht allein um die Grundgestalt, sondern auch um die anderen Gestalten handelt, so ist diese Bestimmung auch zugleich eine Combinationsentwicklung. Oft ist es jedoch wünschenswerth, nur die Abmessungen der Grundgestalt zu kennen und da kommt man offenbar schneller und genauer zum Resultate, wenn man diese allein aus den Kantenwinkeln der Gestalt zu berechnen im Stande ist. Und dies betrifft besonders das Hemiorthotip. Die Bestimmung der Axenverhältnisse dieser Gestalt geschieht bisher immer aus anderen Gestalten, trotzdem daß sich dieselbe fast immer mit ihrer vollen Flächenanzahl, also nicht bloß durch eine ihrer Hälften vertreten, an den in der Natur vorkommenden Combinationen findet.

Der Grund, warum dieß bisher nicht geschehen ist, mag wohl darin liegen, daß man die complicirte mathematische Ableitung scheute, um lieber in jedem speciellen Falle eine etwas weniger complicirte Rechnung auszuführen.

Beim anorthotypen Systeme (triklinischen Systeme) ist dieß wohl weniger der Fall, denn hier erscheint die Grundgestalt fast wie mit ihrer vollen Flächenanzahl, man ist also auch nicht leicht im Stande die Kantenwinkel durch Messung zu bestimmen, was jedoch beim hemiorthotypen System ganz gut angeht.

Die folgenden Zeilen sollen also die Relationen entwickeln, welche zwischen den Axen und den Kantenwinkeln eines Hemiorthotypes herrschen, und sie sollen zeigen, wie man die einen dieser Größen berechnet, wenn die andern gegeben sind.

Das Hemiorthotip ist die Grundgestalt des hemiorthotypen, auch klinorhombisches und monoklisches genannten Krystallsystems.

Es bedarf das Hemiorthotip zu seiner vollkommenen Bestimmung mindestens drei bekannte Größen, welche entweder die Kantenwinkel oder die Axenverhältnisse sind. Diese letzteren sind es, welche man bei einem in der Natur vorkommenden Hemiorthotipe messen und bestimmen kann, und aus welcher dann die Axenverhältnisse berechnet werden müssen.

Das Hemiorthotip besitzt bekanntlich drei Axen, von denen zwei auf einander senkrecht stehen, und die Diagonalen genannt werden. Die dritte aber nur auf einer dieser Axen senkrecht steht und aber gegen die zweite geneigt ist. Man nennt diese geneigte Axe die Hauptaxe der Gestalt. Alle drei Axen haben eine verschiedene Länge. Ferner besitzt das Hemiorthotip vier verschiedene Kantenwinkel, einen Randkanten- und drei Axenkantenwinkel; davon sind nur drei zur vollständigen Bestimmung nöthig, der vierte Kantenwinkel ist durch die drei anderen vollkommen bestimmt, wie unten in einer mathematischen Relation gezeigt werden wird.

Das Axenverhältniß eines Hemiorthotips ist nach den Annahmen von Friedr. Mohs $a:b:c:d$, in welchem Verhältnisse die GröÙe d als Einheit angenommen ist. Ist nun Fig. 8 Taf. IV ein Hemiorthotip, so ist $AP = a$, $MB = b$, $MC = c$ und $MP = d = 1$. Die GröÙe a ist die Länge desjenigen Perpendikels, welches man von der Spitze A auf jene Diagonale fällt, in welcher die Abweichung der Hauptaxe AM stattfindet. b drückt die Länge dieser Diagonale aus. c ist die zweite Diagonale, welche senkrecht auf der Hauptaxe steht. d ist die Länge der Entfernung des Fußpunktes P des Perpendikels AP von dem Mittelpunkte M der ganzen Gestalt.

Prof. Naumann bestimmt das Hemiorthotip durch Angabe des Verhältnisses $a:b:c$ und des Neigungswinkels α der Hauptaxe gegen die Diagonale b . Es ist also Naumann $a = AM$, $b = MB$, $c = MC$ und $\alpha = \angle AMB$.

Die ganze Abhandlung zerfällt nun der Natur der Sache nach in drei Abtheilungen. Die erste Abtheilung soll die Relationen bestimmen, welche zwischen den Kantenwinkeln und den Axen eines Hemiorthotipes herrschen, wenn die letzteren gegeben sind. Die zweite Abtheilung soll diejenigen Relationen bestimmen, welche zwischen eben diesen GröÙsen bestehen, wenn die ersteren gegeben sind; und die dritte Abtheilung soll alle jene Folgerungen enthalten, welche man aus diesen Relationen zu ziehen im Stande ist.

I.

Die Aufgabe, welche diese Abtheilung aufzulösen hat, ist wie schon erwähnt die Aufstellung der Relationen für die Kantenwinkel, indem diese als Functionen der Axenverhältnisse ausgedrückt werden, unter der Voraussetzung, daß die Axen als gegebene GröÙsen angesehen werden können. Es dienen diese Relationen dazu, um die Kantenwinkel eines Hemiorthotipes zu bestimmen, wenn die Axenverhältnisse aus anderen Gestalten bereits berechnet worden sind.

Es sey also Fig. 8 Taf. IV ein Hemiorthotip, so ist wie

schon oben bemerkt worden ist, AA' die Hauptaxe, BM ist jene Diagonale b , in welcher die Abweichung der Hauptaxe stattfindet, AP senkrecht auf MB ist $= a$ und $MP = d$ ist die als Einheit angenommene Gröfse. $c = MC$ endlich ist die zweite Diagonale der Basis $BCB'C'$. Ferner ist die Kante $AB' = BA'$ und es sey der ihnen entsprechende Kantenwinkel $= y$, jene $AB = A'B'$, sowie ihr Kantenwinkel $= y'$ und endlich die Kanten $AC = A'C = A'C' = AC'$ und $CB = BC' = C'B' = B'C$ und die ihnen entsprechenden Kantenwinkel seyen mit x und mit z bezeichnet.

Um nun den Kantenwinkel y zu bestimmen, so führe man eine Ebene senkrecht auf die diesen Kantenwinkel entsprechende AB' , welche schneidende Ebene zugleich durch die Punkte C und C' also auch durch die Linie CC' geht. Diese Ebene schneidet die Linie AB' in dem Punkte D , ferner schneidet sie die Ebene AMB' in der Linie MD , welche Linie offenbar auf der Kante AB' senkrecht steht, und endlich schneidet sie die Ebenen ACB' und ACB nach den ebenfalls auf AB' senkrecht stehenden Linien DC' und DC . Ferner ist der Winkel $CDC' = y$ und die Winkel $C'DM = CDM = \frac{y}{2}$, nach rein mathematischen Gründen, da $C'M = CM$ und $C'D = CD$ nach der Congruenz der Dreiecke $C'DM$ und CDM , aus welchen die Winkelgleichheit folgt.

Nun folgt aber aus dem Dreiecke MDC' , dafs $\tan MDC' = \tan \frac{y}{2} = \frac{MC'}{MD} = \frac{c}{\delta}$, wenn $MD = \delta$ gesetzt wird.

Es handelt sich demnach um die Bestimmung der Gröfse $MD = \delta$, denn wenn diese bestimmt, so ist auch $\tan \frac{y}{2}$ gegeben. Fig. 9 Taf. IV stelle die Ebene $AB'A'B$ von Fig. 8 Taf. IV vor, in welcher die Punkte durch die nämlichen Buchstaben bezeichnet werden wie in Fig. 8. So ist auch wieder die Gröfse $\delta = MD$, senkrecht stehend auf der Linie AB' . Da aber in dieser Figur die Aehnlichkeit der Dreiecke MDB' und APB' sogleich auffällt, so findet auch folgende Proportion statt:

$$MD : AP = MB' : AB'.$$

Es ist aber hier MD die zu bestimmende Gröfse. AP ist $= a$ und $MB' = b$ und die Gröfse AB' folgt aus dem Dreiecke APB' . Es ist nämlich $MB'^2 = AP^2 + PB'^2$, woraus folgt $AB' = \sqrt{a^2 + (b-d)^2}$. Somit geht die obige Proportion über in folgende:

$$\delta : a = b : \sqrt{a^2 + (b-d)^2}.$$

Also ist auch hieraus:

$$\delta = \frac{a \cdot b}{\sqrt{a^2 + (b-d)^2}}$$

Da aber $\tan \frac{y}{2} = \frac{c}{\delta}$ ist, so ist auch:

$$\tan \frac{y}{2} = \frac{c}{a \cdot b} \sqrt{a^2 + (b-d)^2}.$$

Nun ist aber nach einer trigonometrischen Relation:

$$\cos y = \frac{1 - \tan^2 \frac{y}{2}}{1 + \tan^2 \frac{y}{2}}$$

und wenn man in diese Formel den eben gefundenen Werth von $\tan^2 \frac{y}{2}$ setzt, so folgt endlich der gesuchte Werth für $\cos y$ als der folgende:

$$\cos y = \frac{a^2(b^2 - c^2) - c^2(b-d)^2}{a^2(b^2 + c^2) + c^2(b-d)^2} \dots (1.)$$

Der Cosinus des Kantenwinkels y' wird auf eine ganz ähnliche Art gefunden. Man führt eine Ebene senkrecht auf die entsprechende Kante AB , welche Ebene aber auch zugleich durch die beiden Punkte C und C' geht, so schneidet diese Ebene die Kante AB in dem Punkte E (Fig. 8 und 9 Taf. IV), ferner schneidet sie die Ebene $ABBA'$ nach der Linie EM , welche Linie senkrecht auf AB steht und sie schneidet auch die Ebenen ABC und ABC' nach den ebenfalls auf AB senkrecht stehenden Linien EC und EC' . Der Winkel CEC' ist offenbar $= y'$, der Winkel $CEM = C'EM = \frac{y'}{2}$, aus ähnlichen Gründen wie oben

$CDM = \frac{y}{2}$ ist. Aus dem Dreiecke EMC' folgt ganz einfach:

$$\operatorname{tang} \frac{y'}{2} = \frac{CM}{EM} = \frac{c}{\varepsilon}.$$

Nun muß man wieder aus Fig. 9 Taf. IV den Werth von ε bestimmen. Diefs geschieht durch die Aehnlichkeit der beiden Dreiecke BEM und BAP , woraus die Proportion folgt:

$$EM : AP = MB : AB.$$

In dieser Proportion ist $EM = \varepsilon$; die zu bestimmende Gröfse AP ist $= a$, $MB = b$ und die Gröfse AB folgt aus dem Dreiecke ABM ; es ist nämlich:

$$AB^2 = AP^2 + BP^2,$$

und wenn man statt AP und BP die ihnen entsprechenden Werthe a und $b + d$ setzt, so folgt dann auch:

$$AB = \sqrt{a^2 + (b + d)^2}.$$

Die obige Proportion verwandelt sich somit in folgende:

$$\varepsilon : a = b : \sqrt{a^2 + (b + d)^2}.$$

Der Werth von ε ist dann leicht gefunden, er ist dann einfach:

$$\varepsilon = \frac{a \cdot b}{\sqrt{a^2 + (b + d)^2}}.$$

Setzt man nun diesen Werth in die obige Gleichung $\operatorname{tang} \frac{y'}{2} = \frac{c}{\varepsilon}$, so erhält man dann:

$$\operatorname{tang} \frac{y'}{2} = \frac{c}{a \cdot b} \sqrt{a^2 + (b + d)^2},$$

und da wieder $\cos y' = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2}}{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2}}$ ist, so erhält man, wenn

in dieser Gleichung gehörig substituirt wird und sie auch gehörig reducirt wird, den folgenden Werth:

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2 - c^2) - c^2(b + d)^2}{a^2(b^2 + c^2) + c^2(b + d)^2} \dots (2)$$

Zur Bestimmung des dritten Axenkantenwinkels α führe man wieder eine Ebene, senkrecht auf die betreffende Axenkante AC , welche Ebene zugleich durch den Punkt B geht. Diese Ebene schneide die Kante AC in dem Punkte F , ferner die Ebene ABB' nach der auf AA' senkrecht stehenden Linie BH und die Linie AA' selbst in dem Punkte G . Die Ebene AMC wird von der geführten Ebene nach der Linie GF geschnitten, welche eine auf AC senkrecht stehende Linie ist. Die Linien BF und HF sind die Schnitte der Ebene HFB' mit den Ebenen $AB'C$ und ABC .

Der Winkel BFH ist der zu bestimmende Winkel α , und es ist nach Fig. 8 Taf. IV offenbar:

$$\text{Winkel } BFH = \text{Winkel } BFG + \text{Winkel } GFH.$$

Sind also die Winkel BFG und GFH gegeben, so ist auch der Winkel α gegeben nach der trigonometrischen Relation:

$$\text{tang } \alpha = \text{tang } (\alpha + \beta) = \frac{\text{tang } \alpha + \text{tang } \beta}{1 - \text{tang } \alpha \cdot \text{tang } \beta}.$$

Nun folgt aber aus derselben Figur die Gleichung:

$$\text{tang } BFG = \frac{GB'}{GF} = \frac{\alpha}{\gamma},$$

und ebenso die Gleichung:

$$\text{tang } GFH = \frac{HG}{GF} = \frac{\beta}{\gamma}.$$

Es handelt sich nun offenbar um die Bestimmung der Größen $GB' = \alpha$, $HG = \beta$, und $GF = \gamma$, so wie $GM = \delta$.

Aus der Aehnlichkeit der beiden Dreiecke AMP und GMB' Fig. 10 Taf. IV, folgt die Proportion:

$$BG : GM = AP : MP,$$

d. i. wie

$$\alpha : \delta = a : d.$$

Ferner folgt aus eben diesen Dreiecken die Proportion:

$$BG : BM = AP : AM,$$

d. i. wie

$$\alpha : b = a : \sqrt{a^2 + d^2}.$$

Zur Bestimmung des Werthes von β ziehe man von B aus

auf die Linie AA' die Senkrechte BK , so ist auch $BK = B'G = \alpha$ und aus der Aehnlichkeit der Dreiecke AHG und ABK folgt die Proportion:

$$GH: BK = AG: AK \\ = AM - MG: AM + MK$$

d. i. wie

$$\beta: \alpha = a^2 + d^2 - b: a^2 + d^2 + b.$$

Bestimmt man nun aus dieser Proportion die Größe β , so erhält man sehr leicht:

$$\beta = \frac{a \cdot b}{\sqrt{a^2 + d^2}} \cdot \frac{a^2 + d^2 - b}{a^2 + d^2 + b}.$$

Aus der Fig. 11 Taf. IV, in welcher $AM = \sqrt{a^2 + d^2}$, $MG = \delta$ und $MC' = c$ und auch $GF = \gamma$ ist, folgt aus der Aehnlichkeit der Dreiecke AGF und AMC' die Proportion:

$$GF: GA = MC': AC'$$

d. i. wie

$$\gamma: AM - \delta = c: \sqrt{c^2 + d^2 + a^2}$$

oder auch wie

$$\gamma: \frac{d^2 + a^2 - b}{\sqrt{a^2 + d^2}} = c: \sqrt{c^2 + a^2 + d^2}$$

und aus dieser Proportion folgt:

$$\gamma = \frac{c}{\sqrt{a^2 + d^2}} \cdot \frac{a^2 + d^2 - b^2}{\sqrt{c^2 + a^2 + d^2}}.$$

Setzt man die eben gefundenen Werthe für α , β und γ in die Werthe für $\tan \alpha$ und $\tan \beta$, so erhält man:

$$\tan \alpha = \frac{a \cdot b}{c} \cdot \frac{\sqrt{c^2 + a^2 + d^2}}{a^2 + d^2 - b}$$

und ähnlich:

$$\tan \beta = \frac{a \cdot b}{c} \cdot \frac{\sqrt{c^2 + a^2 + d^2}}{a^2 + d^2 + b}.$$

nach der schon oben angegebenen Gleichung $\tan(\alpha + \beta) = ..$ folgt somit die Relation:

$$\tan \alpha = \tan(\alpha + \beta) = \frac{\frac{a \cdot b}{c} \sqrt{c^2 + a^2 + d^2} \left[\frac{1}{a^2 + d^2 + b} + \frac{1}{a^2 + d^2 - b} \right]}{1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \cdot \frac{c^2 + a^2 + d^2}{(a^2 + d^2 + b)(a^2 + d^2 - b)}}.$$

Um nun den $\cos x$ zu finden, wende man die trigonometrische Relation an $\cos^2 x = \frac{1}{1 + \tan^2 x}$ und man erhält somit:

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2 - b^2) - c^2(b^2 - d^2)]^2}{N}$$

wo:

$$N = a^4(c^2 - b^2) + c^4(b^2 - d^2)^2 - 2a^2c^2(c^2 - b^2)(b^2 - d^2) + 4a^2b^2c^2(a^2 + c^2 + d^2)$$

und wenn man im Nenner dieses Bruches eine gehörige Reduction vornimmt, so erhält man die Gleichung

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2 - b^2) - c^2(b^2 - d^2)]^2}{a^4(c^2 + b^2) + c^4(b^2 - d^2)^2 + 2a^2c^2(c^2 + d^2)(b^2 + d^2)}$$

und da auch $2(b^2 + d^2) = (b + d)^2 + (b - d)^2$ ist, so folgt, wenn man dies in die eben gefundene Gleichung setzt:

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2 - b^2) - c^2(b^2 - d^2)]^2}{[a^2(c^2 + b^2) + (b + d)^2c^2][a^2(c^2 + b^2) + (b - d)^2c^2]}$$

und durch Ausziehen der Quadratwurzel folgt die gesuchte Gleichung:

$$\cos x = \frac{a^2(c^2 - b^2) - c^2(b^2 - d^2)}{\sqrt{[a^2(c^2 + b^2) + (b + d)^2c^2][a^2(c^2 + b^2) + (b - d)^2c^2]}} \quad (3).$$

Die Bestimmung des Randkantenwinkels z findet der eben vorgenommenen Entwicklung ganz ähnlich statt. Die auf die Randkante senkrechte Ebene ALN , welche also durch den Punkt A geht, schneidet die Randkante $B'C'$ in dem Punkte L . Die Ebene ABB' wird nach der auf BB' senkrecht stehenden Linie AN geschnitten. LP d. i. der Durchschnitt der schneidenden Ebene ALN mit der Ebene $BB'C'$, steht senkrecht auf der Kante $B'C'$. Der Winkel ALN ist nun der zu bestimmende Randkantenwinkel z .

Es ist nun wieder

$$z = \text{Winkel } ALN = \text{Winkel } ALP + \text{Winkel } PLN.$$

Sind somit diese beiden Winkel ALP und PLN gegeben, so ist auch der Winkel z bestimmt nach der trigonometrischen Function:

$$\tan z = \tan(\psi + \psi') = \frac{\tan \psi + \tan \psi'}{1 - \tan \psi \cdot \tan \psi'}$$

Nun ist aber wieder nach Fig. 8

$$\operatorname{tang} \psi = \operatorname{tang} . ALP = \frac{AP}{LP} = \frac{\alpha'}{\gamma'}$$

und es ist auch

$$\operatorname{tang} \psi' = \operatorname{tang} PLN = \frac{PN}{LP} = \frac{\beta'}{\gamma'}.$$

Sollen also nun ψ und ψ' bestimmt seyn, so müssen es die Größen α' , β' und γ' seyn, es handelt sich somit nur um die Bestimmung dieser Größen.

Aus Fig. 10 folgt nun $AP = a = \alpha'$.

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $B'PN$ und $B'PA'$ folgt die Proportion

$$PN : P'A' = B'P : B'P' \text{ d. i. wie}$$

$$\beta' : \alpha' = b - d : b + d.$$

Da nun nach obigen $\alpha' = a$ ist, so ist auch der Werth von β' gefunden; es ist nämlich

$$\beta' = a \cdot \frac{b-d}{b+d}.$$

Der Werth von γ' folgt aus Fig. 12, in welcher $PL = \gamma'$, $MB' = b$ und $MC' = c$ ist. Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $B'PL$ und $B'MC'$ folgt die Proportion:

$$PL : MC' = PB' : B'C' \text{ d. i. wie}$$

$$\gamma' : c = b - d : \sqrt{b^2 + c^2}$$

und aus dieser Proportion wird

$$\gamma' = \frac{c(b-d)}{\sqrt{b^2 + c^2}}.$$

Substituirt man nun diese eben gefundenen Werthe in den Gleichungen für ψ und ψ' , welche oben aufgestellt worden sind, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\operatorname{tang} \psi = \frac{a \sqrt{b^2 + c^2}}{c(b+d)}$$

und ebenso auch

$$\operatorname{tang} \psi' = \frac{a \sqrt{b^2 + c^2}}{c(b-d)}.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung für $\operatorname{tang} z = \operatorname{tang} (\psi + \psi')$, so erhält man folgende Gleichung

$$\operatorname{tang} z = \frac{2abc\sqrt{b^2+c^2}}{c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)}$$

und durch Bestimmung von $\cos^2 x$ aus dieser Gleichung und gehörige Reduction erhält man endlich:

$$\cos^2 z = \frac{[c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)]^2}{[a^2(b^2+c^2)+(b+d)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+(b-d)^2c^2]}.$$

Zieht man aus diesem Ausdruck die Quadratwurzel, so erhält man endlich den Werth:

$$\cos z = \frac{c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)}{\sqrt{[a^2(b^2+c^2)+(b+d)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+(b-d)^2c^2]}} \quad (4).$$

Aus diesen vier Relationen kann man sehr leicht eine fünfte Relation ableiten, welche die Abhängigkeit der vier Winkel y , y' , x und z untereinander darstellt, und diese Relation ist folgende Gleichung

$$-\cos z = \cos x + \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} \dots (5).$$

Dann sind noch folgende Gleichungen zu bemerken, welche sich ohne alle Schwierigkeiten ableiten lassen

$$\left. \begin{aligned} \cos BAB' &= \frac{a^2-b^2+d^2}{\sqrt{[a^2+(b+d)^2][a^2+(b-d)^2]}} \\ \cos CAC' &= \frac{a^2+d^2-c^2}{a^2+d^2+c^2} \\ \cos CBC' &= \frac{b^2-c^2}{b^2+c^2} \\ \operatorname{tang} ABP &= \frac{b+d}{a} \\ \operatorname{tang} B'AP &= \frac{b-d}{a} \\ \operatorname{tang} MAP &= \frac{d}{a} \cdot \operatorname{tang} AMB' = \frac{a}{d} \end{aligned} \right\} (6).$$

Setzt man $d=1$, so reduciren sich die Gleichungen (1) (2) (3) und (4) auf folgende, welche wir der weiteren Rechnung zu Grunde legen wollen:

$$\cos y = \frac{a^2(b^2-c^2)-c^2(b-1)^2}{a^2(b^2+c^2)+c^2(b-1)^2} \dots (I.)$$

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2-c^2)-c^2(b+1)^2}{a^2(b^2+c^2)+c^2(b+1)^2} \dots (II.)$$

$$\cos x = \frac{a^2(c^2 - b^2) - c^2(b^2 - 1)}{\sqrt{[a^2(b^2 + c^2) + (b+1)^2 c^2][a^2(b^2 + c^2) + (b-1)^2 c^2]}} \quad (\text{III})$$

$$\cos z = \frac{-a^2(c^2 + b^2) + c^2(b^2 - 1)}{\sqrt{[a^2(b^2 + c^2) + (b+1)^2 c^2][a^2(b^2 + c^2) + (b-1)^2 c^2]}} \quad (\text{IV}).$$

Wenn man in diesen Formeln AA' und den Winkel $AMB' = \alpha$ setzt, so ist dann $AA' = a$, also statt a die Größe $a^2 - 1$ und statt a auch $\tan \alpha$ setzt, so erhält man die bekannten Formeln, die für die Naumann'schen Annahmen eingerichtet sind:

$$\cos y = \frac{a^2 b^2 - a^2 c^2 \sin^2 \alpha - b^3 c^2 - 2ab^2 c \cos \alpha}{a^2 b^3 + a^2 c^2 \sin^2 \alpha + b^3 c^2 - 2ab^2 c \cos \alpha}.$$

$$\cos y' = \frac{a^2 b^2 - a^2 c^2 \sin^2 \alpha - b^3 c^2 + 2ab^2 c \cos \alpha}{a^2 b^3 + a^2 c^2 \sin^2 \alpha + b^3 c^2 + 2ab^2 c \cos \alpha}.$$

$$\cos x = \frac{-a^2 b^2 + a^2 c^2 \sin^2 \alpha - b^3 c^2 - 2ab^2 c \cos \alpha}{\sqrt{(a^2 b^3 + a^2 c^2 \sin^2 \alpha + b^3 c^2)^2 - 4a^2 b^4 c^2 \cos^2 \alpha}}.$$

$$\cos z = \frac{-a^2 b^2 - a^2 c^2 \sin^2 \alpha + b^3 c^2 - 2ab^2 c \cos \alpha}{\sqrt{(a^2 b^3 + a^2 c^2 \sin^2 \alpha + b^3 c^2)^2 - 4a^2 b^4 c^2 \cos^2 \alpha}}.$$

II.

Mittelst der in der ersten Abtheilung gefundenen Formeln I, II, III und IV, welche die Cosinusse der Axenwinkel als Functionen der Axen ausdrücken, ist man nun leicht im Stande, die Axen a , b , c und d als Functionen der genannten Cosinusse auszudrücken. Es handelt sich jetzt nämlich nur um die Auflösung der genannten vier Gleichungen I, II, III und IV unter der Annahme, daß $d = 1$ sey.

Die Auflösung dieser Gleichungen ist eine sehr schwierige und geschieht am zweckmäßigsten durch Anwendung des folgenden Verfahrens.

Man bestimme nun aus den Gleichungen I und II die Werthe von $(b - 1)$ und $(b + 1)$.

Die Bestimmung des Werthes von $(b + 1)$ aus Gleichung II geschieht nun ganz einfach auf folgende Art.

Es ist:

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2 - c^2) - c^2(b+1)^2}{a^2(b^2 + c^2) + c^2(b+1)^2},$$

Daraus folgt ganz einfach:

$$\begin{aligned} a^2(b^2+c^2)\cos y'+c^2(b+1)^2\cos y' &= a^2(b^2-c^2)-c^2(b+1)^2 \\ a^2[(b^2+c^2)\cos y'-(b^2-c^2)] &= -c^2(b+1)^2(\cos y'+1) \\ a^2[b^2(\cos y'-1)-c^2(\cos y'+1)] &= -c^2(b+1)^2(\cos y'+1). \end{aligned}$$

Und hieraus erhält man nun:

$$\begin{aligned} (b+1)^2 &= -a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\cdot\frac{\cos y'-1}{\cos y'+1}+1\right) \\ &= a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}-1\right)\dots(\alpha). \end{aligned}$$

Auf ganz dieselbe Art erhält man aus der Gleichung (1) den Werth von $(b-1)^2$, wie folgt:

$$\begin{aligned} (b-1)^2 &= -a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\cdot\frac{\cos y-1}{\cos y+1}+1\right) \\ &= a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}-1\right)\dots(\beta). \end{aligned}$$

Dann bestimmt man den Werth von $\frac{\cos x}{\cos z}$ aus den Gleichungen (III) und (IV) durch Division derselben, und man erhält ihn als folgenden Werth:

$$\frac{\cos x}{\cos z} = \frac{a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-1)}{a^2(c^2+b^2)+c^2(b^2-1)}.$$

Aus dieser Gleichung bestimmt man nun den Werth von b^2-1 , welchen Werth man auf ganz dieselbe Art erhält wie oben die Werthe von $(b-1)^2$ und $(b+1)^2$. Er ergiebt sich als folgender:

$$b^2-1 = a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\cdot\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}+1\right)\dots(\gamma).$$

Erhebt man nun diese Gleichung auf die zweite Potenz, so erhält man folgende Relation:

$$b^4-2b+1 = a^4\left(1+2\frac{b^2}{c^2}\cdot\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}+\frac{b^4}{c^4}\cdot\frac{(\cos x-\cos z)^2}{(\cos x+\cos z)^2}\right).$$

Multipliziert man nun weiter die beiden Gleichungen α und β mit einander, so erhält man:

$$\begin{aligned} b^4-2b+1 &= a^4\left[1-\frac{b^2}{c^2}\cdot\left(\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}+\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}\right)\right. \\ &\quad \left.+\frac{b^4}{c^4}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}\right]. \end{aligned}$$

Man sieht sogleich, daß diese beiden Gleichungen einander gleich sind, und es folgt also die Relation:

$$2 \cdot \frac{\cos x - \cos x}{\cos x + \cos x} + \frac{b^2}{c^2} \cdot \left(\frac{\cos x - \cos x}{\cos x + \cos x} \right)^2 = - \left(\operatorname{tg}^2 \frac{y}{2} + \operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2} \right) + \frac{b^2}{c^2} \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2} \operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2}.$$

In dieser Gleichung ist nur noch $\frac{b^2}{c^2}$ als die unbekannte GröÙe anzusehen, und man ist also durch die Gleichung leicht im Stande, die GröÙe $\frac{b^2}{c^2}$ zu bestimmen.

Setzt man nun in diese Gleichung die Werthe für $\cos z$ $\operatorname{tg}^2 \frac{y}{2}$ und $\operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2}$ nämlich $-\cos z = \cos x + \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos y')}$ und $\operatorname{tg}^2 \frac{y}{2} = \frac{1 - \cos y}{1 + \cos y}$ und $\operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2} = \frac{1 - \cos y'}{1 + \cos y'}$, so erhält man nach gehöriger Reduction:

$$b^2 : c^2 = [2 \cos x \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos y')} + \cos y(1 + \cos y') + \cos y'(1 + \cos y)] : [2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos y')} + \cos y + \cos y'] \dots (\delta).$$

Nun bestimme man den Werth des Verhältnisses von $\frac{b+1}{b-1}$ aus den Gleichungen α und β durch Division derselben, so erhält man die Relation:

$$\left(\frac{b+1}{b-1} \right)^2 = \frac{1 - \frac{b^2}{c^2} \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2}}{1 + \frac{b^2}{c^2} \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2}}.$$

Setzt man nun statt $\operatorname{tg}^2 \frac{y}{2}$ und $\operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2}$ ihre Werthe von $\frac{1 - \cos y}{1 + \cos y}$ und $\frac{1 - \cos y'}{1 + \cos y'}$, so erhält man weiter, wenn man auch den Werth von $\frac{b^2}{c^2}$ setzt, die folgende Gleichung:

$$(b+1)^2 : (b-1)^2 = \left[\cos^2 x + 2 \cos x \cos y' \sqrt{\frac{1 + \cos y}{1 + \cos y'}} + \cos^2 y' \frac{1 + \cos y}{1 + \cos y'} \right] : \left[\cos^2 x + 2 \cos x \cos y \sqrt{\frac{1 + \cos y'}{1 + \cos y}} + \cos^2 y \frac{1 + \cos y'}{1 + \cos y} \right].$$

Man sieht auch sogleich, daß sich auf beiden Seiten die Quadratwurzel ausziehen läßt. Vollführt man diese Wurzelausziehung, so erhält man:

$$\frac{b+1}{b-1} = \frac{\cos x + \cos y' \sqrt{\frac{1+\cos y}{1+\cos y'}}}{\cos x + \cos y \sqrt{\frac{1+\cos y}{1+\cos y'}}}.$$

Aus dieser Gleichung ist man nun sehr leicht im Stande, den Werth von b zu bestimmen, und man erhält somit denselben durch folgende Relation:

$$b = -\left(\frac{1}{\cos y - \cos y'}\right) [2 \cos x \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y)] \dots (7).$$

Setzt man nun diesen Werth in die Relation Gl. δ , so folgt, wenn man Kürze halber $\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} = \sqrt{M}$ setzt, folgender Werth für die zweite Diagonale c :

$$c^2 = \left(\frac{1}{\cos y - \cos y'}\right)^2 [2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M} + \cos y + \cos y'] [2 \cos x \sqrt{M} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y)] \dots (8).$$

Subtrahirt man nun die Gleichungen α und β , so erhält man folgendes Schema:

$$\begin{aligned} (b+1)^2 &= a^2 \left(\frac{b^2}{c^2} \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2} - 1 \right) \\ (b-1)^2 &= -a^2 \left(\frac{b^2}{c^2} \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2} - 1 \right) \\ 4b &= a^2 \cdot \frac{b^2}{c^2} \cdot \left(\operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2} - \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2} \right) \dots (\varphi). \end{aligned}$$

Daraus folgt nun:

$$\frac{a^2}{c^2} = \frac{4}{b} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \frac{y'}{2} - \operatorname{tg}^2 \frac{y}{2}}.$$

Setzt man nun auch in diese Gleichung den oben gefundenen Werth von b und für $\operatorname{tg} \frac{y}{2}$ und $\operatorname{tg} \frac{y'}{2}$, so erhält man:

$$\frac{a^2}{c^2} = - \frac{2(1+\cos y)(1+\cos y')}{2\cos x \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y)} \quad (x).$$

Wird nun der unter Gleichung (8) gefundene Werth von c^2 in diese Gleichung gesetzt, so erhält man den Werth von a^2 durch folgende Relation:

$$a^2 = - \left(\frac{1}{\cos y - \cos y'} \right)^2 2(1+\cos y)(1+\cos y') [2\cos^2 x + 2\cos x \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} + \cos y + \cos y'] \quad (9).$$

Durch die Gleichungen 7, 8 und 9, sowie durch die Relation $d=1$ ist nun auch das Axenverhältniß eines Hemiorthotipes vollständig bestimmt.

Stellt man die angegebenen vier Relationen zusammen und setzt man in allen $\sqrt{M} = \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}$ der Kürze halber, so erhält man folgende übersichtliche Zusammenstellung:

$$a^2 = - \frac{2(1+\cos y)(1+\cos y') [2\cos^2 x + 2\cos x \sqrt{M} + \cos y + \cos y']}{(\cos y - \cos y')^2}$$

$$b^2 = \frac{[2\cos x \sqrt{M} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y)]^2}{(\cos y - \cos y')^2}$$

$$c^2 = \frac{1}{(\cos y - \cos y')^2} [(2\cos^2 x + 2\cos x \sqrt{M} + \cos y + \cos y')(2\cos x \sqrt{M} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y))]$$

$$d^2 = 1.$$

Zieht man aus jedem dieser Ausdrücke die Quadratwurzel aus, so hat man auch das Verhältniß der Axen vollständig bestimmt.

Die Abweichung der Axe findet, wie schon öfter bemerkt wurde, in der Ebene der Diagonale b statt, und man sagt dann, die Abweichung der Axe finde in der Ebene der größern oder kleinern Diagonale statt, je nachdem b größer oder kleiner als die zweite Diagonale durch die Rechnung erhalten wird.

Der Abweichungswinkel ist MAP , die Tangente desselben ist offenbar $= \frac{1}{a}$, somit ist $\tan^2 \alpha = \frac{1}{a^2}$. Setzt man obiges a^2 in diese Formel, so folgt:

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = - \frac{(\cos y - \cos y')^2}{2(1 + \cos y)(1 + \cos y')(2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M + \cos y + \cos y'})} \quad (10).$$

Es ist schon oben bemerkt worden, daß Naumann das Hemiorthotip durch Angabe des Verhältnisses

$$AA' : BB' : CC' = a_1 : b_1 : c_1 = 1 : m : n$$

und des Abweichungswinkels $\alpha' = AMP$ bestimmt.

Es bedarf somit der Bestimmung von $AA_1 = a_1$, da $b_1 = b$ und $c_1 = c$ ist, so wie auch $\operatorname{tg} \alpha_1 = \operatorname{tg} \alpha = a$ ist. Es folgt aber aus Fig. 8 Taf. IV $AM^2 = AP^2 + PM^2$, d. i. $a_1^2 = a^2 + 1$. Somit ist:

$$a_1^2 = - \frac{1}{(\cos y - \cos y')^2} [2(1 + \cos y)(1 + \cos y')(2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M + \cos y + \cos y'}) - (\cos y - \cos y')^2].$$

Naumann nimmt nun a_1 als Einheit an und es ist also $m = \frac{b_1}{a_1}$ und $n = \frac{c_1}{a_1}$. Es ergibt sich somit das Axenverhältniß eines Hemiorthotips bei den Naumann'schen Annahmen wie folgt:

$$a_1^2 = 1.$$

$$b_1^2 = - \frac{1}{N} [2 \cos x \sqrt{M + \cos y}(1 + \cos y') + \cos y'(1 + \cos y)]^2$$

$$c_1^2 = - \frac{1}{N} \{ [2 \cos x \sqrt{M + \cos y}(1 + \cos y') + \cos y'(1 + \cos y)] (2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M + \cos y + \cos y'}) \}$$

$$\text{wo } N = 2(1 + \cos y)(1 + \cos y') [2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M + \cos y + \cos y'} - (\cos y - \cos y')^2]$$

und der Abweichungswinkel AMP ergibt sich aus der folgenden Relation

$$-\operatorname{tg}^2 \alpha_1 = \frac{1}{(\cos y - \cos y')^2} \{ 2(1 + \cos y)(1 + \cos y') [2 \cos^2 x + 2 \cos x \sqrt{M + \cos y + \cos y'}] \}$$

Dies sind die Axenverhältnisse des Hemiorthotips bei Berücksichtigung der bekanntesten Annahmen nach Mohs und Naumann.

Ist statt α ein anderer Kantenwinkel unbekannt, so kann nach der Relation No. 5 leicht der unbekannte Win-

kel berechnet und so diese Formeln abermals angewendet werden.

III.

Diese Abtheilung soll sich damit beschäftigen, aus den entwickelten Gleichungen die Folgerungen zu ziehen und sie auf einfachere Gestalten beziehen.

Alle diese Formeln werden bedeutend vereinfacht, wenn man statt einem Hemiorthotip ein Orthotip zu Grunde legt, denn das Orthotip kann als ein specieller Fall des Hemiorthotipes angesehen werden, in welchen die Abweichung nach Mohs $= 0$, nach Naumann aber $= 90^\circ$ ist, oder was dasselbe ist $y = y'$ und $\alpha_1 = 90^\circ$.

Will man deshalb die ebengefundenen Relationen auf das Orthotip anwenden, so braucht man nur in dieselben die gemachten Bedingungen $\alpha_1 = 90^\circ$ oder $y = y'$ zu setzen.

Man muß zu dieser Substitution die Naumann'schen Annahmen benutzen, da für $y = y'$ die Mohs'schen sich verwandeln in $a : b : c : d = \infty : \infty : \infty : 1$.

Die in der ersten Abtheilung gefundenen Formeln lassen sich auf das Orthotip anwenden, indem man $\alpha = 90^\circ$ oder $d = 0$ setzt, man erhält also folgende Relationen:

$$\cos y = \frac{a^2 b^2 - a^2 c^2 - c^2 b^2}{a^2 b^2 + a^2 c^2 + c^2 b^2}$$

$$\cos y' = \frac{a^2 b^2 - a^2 c^2 - c^2 b^2}{a^2 b^2 + a^2 c^2 + c^2 b^2} = \cos y$$

$$\cos x = \frac{a^2 c^2 - a^2 b^2 - c^2 b^2}{a^2 b^2 + a^2 c^2 + c^2 b^2}$$

$$\cos z = \frac{c^2 b^2 - a^2 c^2 - a^2 b^2}{c^2 b^2 + a^2 c^2 + c^2 b^2}$$

Ebenso folgt aus Gleichung 5 für das Orthotip

$$-\cos z = \cos x + \cos y + 1$$

und hieraus folgen

$$-\cos x = \cos z + \cos y + 1$$

$$-\cos y = \cos x + \cos z + 1.$$

Die unter No. 6 angegebenen Formeln reduciren sich auf folgende Gleichungen:

$$\cos BAB' = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}$$

$$\cos CAC' = \frac{a^2 - c^2}{a^2 + c^2}$$

$$\cos CBC' = \frac{b^2 - c^2}{b^2 + c^2}$$

$$\text{tang} ABP = \text{tang} B'AP = \frac{b}{a}.$$

$$\text{tang} MAP = 0. \quad \text{tang} AMP = \infty.$$

Um die Axenverhältnisse eines Orthotipes abzuleiten, muß man wie schon bemerkt, die Naumann'schen Verhältnisszahlen anwenden, oder von den Mohs'schen nur das Verhältniß $a:b:c$ nehmen, wo dann der gemeinschaftliche Divisor $(\cos y - \cos y') = 0$ wegfällt.

Setzt man nun entweder in das eine oder in das andere Verhältniß $y = y'$, so erhält man:

$$a^2:b^2:c^2 = 1 : -\frac{\cos y + \cos x}{1 + \cos y} : -\frac{\cos x + \cos y}{1 + \cos x},$$

oder das Verhältniß selbst:

$$a:b:c = 1 : \sqrt{-\frac{\cos y + \cos x}{1 + \cos y}} : \sqrt{-\frac{\cos x + \cos y}{1 + \cos x}}.$$

Setzt man nun in dieß Verhältniß statt $\cos x$ seinen Werth $= -\cos z - \cos y - 1$, so erhält man ein zweites Axenverhältniß für das Orthotip, nämlich:

$$a:b:c = 1 : \sqrt{\frac{1 + \cos z}{1 + \cos y}} : \sqrt{-\frac{1 + \cos z}{\cos y + \cos z}},$$

und nachdem man alle drei Winkel eines Orthotipes in die Gleichung eingeführt hat, erhält man:

$$a:b:c = \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos x)} : \sqrt{(1 + \cos x)(1 + \cos z)} : \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos z)}.$$

Die gleichkantige vierseitige Pyramide ist selbst wieder ein specieller Fall des Orthotipes, also auch des Hemiorthotipes, denn wird $x = y = y'$, so geht das Hemiorthotip in eine gleichkantige vierseitige Pyramide über.

Setzt man deshalb in die Formeln die eben gemachte Bedingung $x = y = y'$, so erhält man:

$$a:b:c=1:\sqrt{-\frac{2\cos y}{1+\cos y}}:\sqrt{-\frac{2\cos y}{1+\cos y}},$$

und auch:

$$a:b:c=1:\sqrt{\frac{1+\cos z}{1+\cos y}}:\sqrt{-\frac{1+\cos z}{\cos y+\cos z}}.$$

Man sieht auch aus diesen Formeln, daß $b=c$ ist.

Bei der Quadratpyramide nimmt man aber nicht die Hauptaxe a , sondern die Seite der Basis als Einheit an.

Es ist somit $b=\sqrt{\frac{1}{2}}$, und deshalb erhält man:

$$a=\sqrt{-\frac{1+\cos y}{\cos y}},$$

und auch:

$$a=\sqrt{\frac{1-\cos z}{1+\cos z}}.$$

Für die Cosinusse der Kantenwinkel erhält man aus den Gleichungen der ersten Abtheilung:

$$\cos y = -\frac{c^2}{2a^2+c^2} = -\frac{1}{4a^2+1}$$

$$\cos z = \frac{c^2-2a^2}{c^2+2a^2} = \frac{1-4a^2}{1+4a^2}.$$

Diese Formeln sind bereits alle schon auf directem Wege abgeleitet worden.

Wird $x=y=y'=z$, so geht das Hemiorthotip in das Octaëder über und es wird somit:

$$\cos x = -\frac{1}{3}, \quad x = 109^\circ 28' 16'',$$

da $a=b=c$ und $d=0$ ist.

Schluss.

Zum Schlusse sollen die hier entwickelten Formeln noch auf ein practisches Beispiel angewandt werden.

Für den Euklas findet man, wenn man die Kantenwinkel der Grundgestalt mißt, folgende Werthe:

$$y = 156^\circ 13' 38'', \quad x' = 91^\circ 16' 41'', \quad y' = 151^\circ 42' 38''.$$

$$x = 91^\circ 16' 41'', \quad z = 94^\circ 20' 38''.$$

Es ist nun:

$$\cos y = -0,915239$$

$$1 + \cos y = 0,084762$$

$$\cos y' = -0,880674$$

$$1 + \cos y' = 0,119326$$

$$\cos x = -0,022351.$$

Es folgt somit:

$$2 \cos x \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos y')} = 2 \cos x \sqrt{M} = 2 \cos x \sqrt{0,014114} \\ = -0,004724.$$

$$2 \cos^2 x = 0,000500.$$

$$\cos y (1 + \cos y') = -0,093293$$

$$\cos y' (1 + \cos y) = -0,074594$$

$$\cos y - \cos y' = -0,034564.$$

Durch Substitution aller dieser Werthe erhält man dann leicht:

$$b = \frac{0,004724 + 0,093293 + 0,074594}{0,034564}.$$

Somit ist:

$$b = 5,27021.$$

Ebenso ergibt sich auch leicht:

$$a = \frac{1}{0,034564} \sqrt{-2,0010114 \cdot \left\{ \begin{array}{l} 0,000500 - 0,004724 \\ -0,915239 \\ -0,880672 \end{array} \right\}}.$$

$$= \frac{1}{0,034564} \sqrt{0,03391}.$$

Also ist auch:

$$a = 5,36240.$$

Endlich erhält man noch:

$$c = \frac{1}{0,034564} \sqrt{1,700136 \times 0,182610}$$

Also ist:

$$c = 16,17052.$$

Der Abweichungswinkel ist:

$$\log \tan \alpha = \log \frac{1}{a} = -\log 5,36240. \\ = -0,7293592.$$

$$\log \tan \alpha = -0,7293592 + 10 = 9,27066408.$$

Also:

$$\alpha = 10^\circ 33' 49''.$$

Somit sind die Axenverhältnisse der Grundgestalt des Euklases folgende:

$$a:b:c:d=5,36240:5,27021:16,17025:1.$$

Abweichung der Axe in der Ebene der kleineren Diagonale:

$$=10^{\circ} 33' 49''.$$

Berechnet man nun die Axenverhältnisse nach Naumann, so erhält man:

$$a_1:b_1:c_1=1:0,98281:3,01530.$$

Abweichung in der Ebene der kleineren Diagonale:

$$=79^{\circ} 26' 11''.$$

III. *Fortgesetzte Untersuchungen über die chemisch-mineralogische Beschaffenheit einiger Mineralkörper aus der Dolomitformation des Binnenthals im Wallis, von W. Sartorius v. Waltershausen mit Beiträgen von E. Uhrlaub und H. B. Nason.*

Im XCIV. Bande dieser Annalen habe ich bereits mehrere neue Mineralkörper näher untersucht, welche in dem weissen zuckerartigen Dolomit des Binnenthals von mir aufgefunden worden sind. Da sich gegen meine ebenangeführte Arbeit von mehreren Seiten Widerspruch erhoben hat, so werden fortgesetzte Beobachtungen gewiss am Geeignetesten seyn, im Laufe der Zeit das Wahre vom Falschen zu unterscheiden. Zunächst habe ich einige Bemerkungen des Hrn. Heufser aus Zürich zu berichten, welche sich in dem eben angegebenen Bande dieser Annalen befinden. Derselbe bemerkt nämlich, dafs er in den Mittheilungen

der Züricher naturforschenden Gesellschaft darauf aufmerksam gemacht habe, daß im Dolomit des Binnenthals ein graues Schwefelmetall vorkomme, welches von dem im isometrischen Systeme krystallisirenden Dufrenoyzit des Hrn. Damour verschieden sey und welches entweder dem 2 und 2gliedrigen oder 2 und 1gliedrigen Systeme angehöre. Hr. Heufser fährt darauf fort, daß von mir das eine dieser Mineralien mit dem Namen Arsenomelan belegt sey, während er nicht einsehe, weshalb ich dem isometrischen Minerale den Namen Dufrenoyzit entzogen hätte, auch sey bereits für das 2 und 2gliedrige der Name Binnit in der Schweiz eingeführt. Wenn Hr. Heufser meine Abhandlung mit etwas mehr Aufmerksamkeit gelesen hätte, würde er diesen Irrthum vermieden haben. Ich habe nämlich für das isometrische Mineral den Namen Dufrenoyzit unverkürzt beibehalten und glaubte dadurch den Wünschen und Ansichten des Hrn. Damour zu entsprechen. Aus einem Briefe, welchen ich vor einiger Zeit von jenem ausgezeichneten französischen Chemiker erhalten hatte, sah ich indeß, daß er den Namen Dufrenoyzit auf das Mineral von der Zusammensetzung $\text{Pb}^2\text{As}^{\text{'''}}$ bezogen haben will, welches von mir mit dem Namen Scleroklas bezeichnet wird, und für welches Hr. Heufser den Namen Binnit beansprucht.

Ohne irgend einen Werth auf eine neue Benennung zu legen, glaube ich doch, daß es dem Herkommen wie der Billigkeit entspricht, daß derjenige Mineraloge neue Benennungen einzuführen habe, der neue Mineralkörper zuerst chemisch und krystallographisch untersucht, beschrieben und veröffentlicht hat. Hrn. Heufser's krystallographische Arbeit ist aber ein Jahr nach der meinigen erschienen und seine chemischen Untersuchungen lassen noch immer auf sich warten.

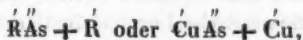
Nach der Veröffentlichung meiner obengenannten Abhandlung habe ich die Mineralkörper des Binnenthals nicht aus dem Auge verloren, und ich war bemüht theils neue

chemische, theils neue krystallographische Thatsachen zu gewinnen.

Für den Dufrenoyzit ist wohl zunächst noch bemerkenswerth, dafs er nicht in hemiëdrischer, sondern nur in holoëdrischer Ausbildung erscheint und daher mit Fahlerzen, Tennantit u. s. w. nicht verwechselt werden kann. Ich beobachtete früher nur die Flächen vom Granatdodecaëder und Ikositetraëder. Später fand Hr. Heufser auch noch die Würfelflächen, ein flächeres Ikositetraëder und ein Triakisoctaëder. Die letztere Form habe ich nie zu beobachten Gelegenheit gehabt, dagegen habe ich kürzlich an einem kleinen sehr glänzenden Krystall die Combination 110, 121, 321 aufgefunden.

Bei der auferordentlichen Seltenheit des Dufrenoyzit hat es mir bisjetzt noch nicht gelingen wollen das nöthige Material für eine zweite quantitative Analyse zu erhalten; indess glaube ich, dafs die früher mitgetheilte mit grofser Sorgfalt, wenn auch mit einer kleinen Quantität ausgeführte Analyse, Zutrauen verdient.

Die von mir für dieses Mineral aufgestellte stöchiometrische Formel



welche sehr einfach ist und der Analyse gut Genüge leistet, erklärt Hr. Prof. Kopp, ohne weitere Gründe anzugeben, für sehr unwahrscheinlich. Er würde mich zum besonderen Danke verpflichten, wenn er uns für dieses Mineral eine Formel berechnete, welche mehr als die mitgetheilte zu leisten vermöchte.

Auf meinen Wunsch haben kürzlich Hr. Uhrlaub in München und Hr. Nason im göttinger Laboratorium mehrere quantitative Analysen der Binnerthaler Grauerze vorgenommen.

Dieselben ergaben folgendes Resultat:

	I.	II.	III.	IV.
	Nason.	Nason.	Uhrlaub.	Uhrlaub.
Schwefel	23,540	23,820	24,659	24,046
Arsen	25,140	23,810	23,324	23,948
Blei	51,480	51,650	51,183	51,397
Silber	0,170	0,120	0,025	0,024
Eisen	0,080			
	<u>100,410</u>	<u>99,400</u>	<u>99,191</u>	<u>99,415</u>

Die auf 100 reducirten Analysen sind:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel	23,443	23,964	24,860	24,187
Arsen	25,038	23,953	23,514	24,200
Blei	51,271	51,962	51,601	51,699
Silber	0,169	0,121	0,025	0,024
Eisen	0,079			
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Das specifische Gewicht von III und IV ergab sich:

III 5,074 Farbe dunkel bleigraue 19°, 25 C.

IV 5,459 Hell Bleigrau 19°, 25 C.

Es handelt sich nun zunächst darum, aus diesen Analysen eine stöchiometrische Formel abzuleiten, welche dieselben darzustellen vermag, und es ist daher erforderlich, sie einer exacten Prüfung zu unterwerfen.

Die hier zu Grunde gelegten Atomgewichte sind:

Schwefel	<i>s</i>	200,75
Arsen	<i>a</i>	468,74
Blei	<i>p</i>	1294,65
Silber	<i>p'</i>	1349,66
Eisen	<i>p''</i>	350,52

Die zur Analyse 1 berechneten Atomenzahlen sind:

Schwefel	23,443	0,116780	= A
Arsen	25,038	0,053415	= B
Blei	51,271	0,039605	} 0,039957 = C
Silber	0,169	0,000125	
Eisen	0,079	0,000227	
	<u>100,000.</u>		

In welchem einfachen Verhältniß stehen nun diese Zahlen *A*, *B*, *C* zu einander?

Aus den Zahlen 4 : 5 : 12 ist keine Formel abzuleiten, welche Multipla von $\overset{1}{\text{Pb}}$ und $\overset{11}{\text{As}}$ enthielt; greifen wir höhere Zahlen, so würde das Verhältniß 8 : 10 : 13 eine gewisse Annäherung geben. Die daraus dargestellte Formel wäre:

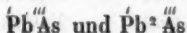


Mit derselben findet man zwischen Rechnung und Beobachtung folgende Uebereinstimmung:

	Beobachtet.	Berechnet.	Beobacht. — Berechn.
Schwefel	23,443	23,534	— 0,091
Arsen	25,038	23,892	+ 1,146
Blei	51,271	52,321	— 1,050
Silber	0,169	0,171	— 0,002
Eisen	0,079	0,081	— 0,002
	<u>100,000</u>	<u>100,000.</u>	

Dafs man viele andere Formeln für diese Analyse aufstellen kann, wenn man zu noch gröfseren Zahlen die Zuflucht nimmt, ist nicht in Abrede zu stellen; dafs damit aber weder unsern chemischen noch mineralogen Ansichten und Bedürfnissen entsprochen wird, liegt auf der Hand. Ausserdem würde man für eine jede Analyse dieser Grauerze eine eigene Formel mit sehr grofsen Factoren erhalten, um den gefundenen Beobachtungen Genüge zu leisten.

Sehr viel einfacher und in viel höherem Grade mit den Beobachtungen übereinstimmend ist die Hypothese, dafs diese Grauerze aus zwei Schwefelmetallen, nämlich aus:



in gewissen Verhältnissen gemischt seyen.

Mit dieser Ansicht wird alles erreicht, was man billiger Weise nur von chemischen Mineralanalysen erwarten kann.

- 1) Der mittlere Fehler wird kleiner als er durch irgend eine andere Theorie darzustellen ist.
- 2) Die stöchiometrischen Formeln haben die gröfst mögliche Einfachheit.

3) Es genügt diese Hypothese für alle Analysen, und man hat nicht nothwendig, die eine nach der einen, die andere nach einer andern Formel zu berechnen.

Obgleich die Art der Berechnung einer solchen Analyse nach dem eben angegebenen Princip sehr einfach ist, so mag es erlaubt seyn, hier noch ein Beispiel im Detail auszuführen, um andern Chemikern und Mineralogen, die in ähnlicher Weise verfahren wollen, die Arbeit etwas zu erleichtern.

Für die Analyse I von Hrn. Nason stellen wir folgende 5 Gleichungen auf:

$$4sx + 5sy = 23,443$$

$$2ax + 2ay = 25,038$$

$$\lambda px + 2\lambda py = 51,271$$

$$\mu p'x + 2\mu p'y = 0,169$$

$$\nu p''x + 2\nu p''y = 0,079.$$

Es sind die Constanten $\lambda + \mu + \nu = 1$, $\lambda = 0,99118$, $\mu = 0,00313$, $\nu = 0,00569$.

Aus diesen Gleichungen bestimmt man zuerst durch Elimination Näherungswerthe von x und y , nämlich:

$$x = 0,0134580$$

$$y = 0,0132495.$$

Mit denselben ergibt sich zwischen Beobachtung und Berechnung folgende Uebereinstimmung:

	Beobachtung.	Berechnet mit den genäherten Elementen.	Differenz.
Schwefel	23,443	24,106	— 0,663
Arsen	25,038	25,038	0,000
Blei	51,271	51,271	0,000
Silber	0,169	0,169	0,000
Eisen	0,079	0,079	0,000

Die wahrscheinlichsten Werthe der beiden Elemente ergeben sich durch Behandlung jener 5 Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Zunächst erhält man folgende 5 Fehlergleichungen:

$$8,03 \, dx + 10,0375 \, dy = - 0,00663$$

$$9,375 \, dx + 9,3750 \, dy = 0$$

$$12,831 \, dx + 25,6620 \, dy = 0$$

$$0,042 \, dx + 0,0848 \, dy = 0$$

$$0,020 \, dx + 0,0399 \, dy = 0.$$

Hieraus folgen die beiden Normalgleichungen:

$$317,01 \, dx + 497,82 \, dy = - 0,05324$$

$$497,82 \, dx + 847,26 \, dy = - 0,06656.$$

Aus denselben ergeben sich:

$$dx = - 0,00057616$$

$$dy = + 0,00025995.$$

Die verbesserten Elemente sind alsdann:

$$a' = 0,012882$$

$$y' = 0,013509.$$

Berechnet man mit denselben die beiden Theile der Analyse, so ergibt sich folgende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung:

I.

Berechnet mit x' u. y' .

	Pb ^{''} As	Pb ² As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	10,345 +	13,530 =	23,875	23,443 -	0,432
Arsen	12,077 +	12,666 =	24,743	25,038 +	0,295
Blei	16,530 +	34,671 =	51,201	51,271 +	0,070
Silber	0,055 +	0,114 =	0,169	0,169 +	0,000
Eisen	0,026 +	0,053 =	0,079	0,078 +	0,000
	39,147 +	60,902 =	100,049	100,000.	

Der erste Theil dieser Analyse entspricht so genau als es Rechnungen mit 5 stelligen Logarithmen erlauben der Zusammensetzung Pb^{''}As; der zweite der Formel Pb²As. Werden diese beiden Schwefelsalze, im Verhältniß von 39,147:60,902 gemischt, so wird daraus die beobachtete Analyse sehr genau dargestellt.

In derselben Weise sind die drei folgenden Analysen der Binnenthaler Grauerze berechnet, welche mit den früher mitgetheilten von Uhrlaub ausgeführten, in meiner

ersten Abhandlung (Pogg. Annalen Bd. XCIV), folgende Uebersicht geben:

II.

$$x=0,025221 \quad y=0,005429$$

	Pb^{As}	Pb^2As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	20,253 +	5,449 =	25,702	25,936 +	0,234
Arsen	23,645 +	5,090 =	28,735	28,585 -	0,150
Blei	31,250 +	13,454 =	44,704	44,605 -	0,099
Silber	0,315 +	0,134 =	0,449	0,449 -	0,000
Eisen	0,298 +	0,128 =	0,425	0,425 -	0,001
	75,761 +	24,255 =	100,016	100,000	

III.

$$a=0,01818 \quad y=0,00987$$

	Pb^{As}	Pb^2As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	14,599 +	9,907 =	24,506	24,926 +	0,420
Arsen	17,044 +	9,253 =	26,297	26,921 -	0,276
Blei	23,100 +	25,081 =	48,181	48,105 -	0,076
Silber	0,455 +	0,494 =	0,949	0,948 -	0,001
	55,198 +	44,735 =	99,933	100,000.	

IV.

$$x=0,01677 \quad y=0,01086$$

	Pb^{As}	Pb^2As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	13,466 +	10,876 =	24,342	23,785 -	0,558
Arsen	15,722 +	10,181 =	25,903	26,275 +	0,375
Blei	21,449 +	27,781 =	49,230	49,316 +	0,086
Silber	0,272 +	0,352 =	0,624	0,624 +	0,000
	50,909 +	49,190 =	100,099	100,000.	

V.

Analyse 2 von Nason, dunkles Grauerz.

$$x=0,011347 \quad y=0,0144818$$

	Pb^{As}	Pb^2As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	9,073 +	14,875 =	23,948	23,964 +	0,016
Arsen	10,598 +	13,577 =	24,175	23,953 -	0,222
Blei	14,603 +	37,412 =	52,015	51,962 -	0,053
Silber	0,034 +	0,086 =	0,120	0,121 -	0,001
	34,308 +	65,950 =	100,258	100,000.	

VI.

1. Analyse von Uhrlaub.

$$x = 0,0118066$$

$$y = 0,01410865$$

	Pb ^{'''} As	Pb ^{'''} As	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	9,481	+ 14,162	= 23,643	24,860	+ 1,217
Arsen	11,069	+ 13,227	= 24,296	23,514	- 0,782
Blei	15,277	+ 36,513	= 51,790	51,601	- 0,189
Silber	0,008	+ 0,018	= 0,026	0,025	- 0,001
	35,835	+ 63,920	= 99,755	100,00.	

VII.

2. Analyse von Uhrlaub.

$$x = 0,12303$$

$$y = 0,013853$$

	Pb ^{'''} As	Pb ^{'''} As		Fehler.
Schwefel	9,881	= 13,905	= 23,786	21,187 + 0,401
Arsen	11,535	+ 12,987	= 24,522	24,200 - 0,322
Blei	15,923	+ 35,849	= 51,772	51,699 - 0,073
Silber	0,008	+ 0,018	= 0,026	0,024 - 0,002
	37,347	+ 62,759	= 100,106	100,000.

Aus diesen 7 Analysen berechnet man den mittleren Fehler:

Für Schwefel	$\pm 0,628$
» Arsen	$\pm 0,425$
» Blei	$\pm 0,109$
» Silber	$\pm 0,001.$

Der mittlere Fehler aus allen Beobachtungen zusammen ist:

$$\varepsilon = \pm 0,370.$$

Dieses Endresultat unserer Untersuchungen ist daher jedenfalls als ein sehr befriedigendes zu betrachten, da der mittlere Fehler die Gränzen durchaus nicht überschreitet, zwischen denen die Fehler bei den meisten chemischen Analysen hin und her zu schwanken pflegen.

Es ist noch zu bemerken, daß wahrscheinlich in der ersten Analyse von Uhrlaub bei der Arsenbestimmung 23,514 ein kleiner Verlust stattgefunden hat, was auch aus der Summe der vier Bestandtheile, welche 99,191 beträgt, wahrscheinlich wird. Wollte man das Arsen = 100 weni-

ger der Summe der drei anderen Bestandtheile setzen, so würde unserer Theorie fast vollständig Genüge geleistet. Ich hielt es indeß für richtig, die Beobachtungen unberührt zu lassen, und sie ohne alle Veränderung der Prüfung durch den Calcül zu übergeben.

Dem erhaltenen Schlusresultate zu Folge kann es nicht bezweifelt werden, daß die Grauerze des Binnenthals in der Regel als eine Verbindung von zwei Schwefelmetallen $Pb\ddot{A}s$ und $Pb^2\ddot{A}s$ zu betrachten sind.

Für das erstere Mineral, welches dem Zinkenit analog ist, habe ich den Namen Arsenomelan eingeführt. Es ist zwar bis jetzt noch nicht vollkommen rein und frei von $Pb^2\ddot{A}s$ gefunden, indeß zeigt die Analyse II, nahezu seine Zusammensetzung.

Das zweite Schwefelsalz, Scleroklas genannt, ist sowohl von Damour als von uns rein beobachtet, kommt indeß auch verhältnißmäßig viel seltener vor als die Mischungen beider Mineralkörper, welche jetzt in folgenden Verhältnissen beobachtet worden sind:

Arsenomelan.	Scleroklas.
$Pb\ddot{A}s$	$Pb^3\ddot{A}$
76	24
55	45
51	49
39	61
37	63
36	64
34	66
0	100

Daß alle hier noch fehlenden Zwischenstufen durch fortgesetzte Beobachtungen demnächst werden ausgefüllt werden, ist kaum zu bezweifeln.

Zu mehreren der mitgetheilten Analysen sind Krystallstücke, zu andern nur derbes Mineral benutzt worden; sämmtliche von uns untersuchte Grauerze zeigten, so weit

dieses noch mit starken Lupen zu sehen war, ein vollkommen homogenes Ansehen.

Ueber die eben mitgetheilte Art der Berechnung dieser Mineralanalysen bemerkt Hr. Prof. Kopp (Jahresber. 1855 S. 914), dafs ich dabei, wenn nöthig hypothetische Bestandtheile einführe, mittelst welcher Annahme allerdings jede Analyse sich mit einer Rechnung in Einklang bringen lassen dürfte.

Ich habe hierauf nur zu erwiedern, dafs Hr. Prof. Kopp die von mir aufgestellte Theorie nicht richtig auffafst. Es ist bei meiner Berechnungsweise vom Hinzuthun hypothetischer Bestandtheile keine Rede, denn die Analysen bleiben in der grössten Strenge durchaus unverändert. Es handelt sich lediglich nur darum, innerhalb einer gegebenen Analyse die beobachteten Bestandtheile in einer von der gewöhnlichen Manier etwas abweichenden Art nach den Gesetzen der Stöchiometrie zu combiniren, wodurch eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erzielt wird.

Will man die von mir aufgestellte Hypothese verwerfen, so mufs man mir entweder zeigen, wie in der üblichen Weise die Analysen zu berechnen jenen oben angeführten Beobachtungen Genüge geleistet wird, oder man mag für meine Hypothesen eine bessere substituiren, welche mehr als die meinige leistet.

Beide Hypothesen sind dann gegen einander nicht durch Redensarten und Worte, sondern nach dem Princip der Summe der kleinsten Fehlerquadrate abzuwägen und auf eine unpartheiische Weise zu vergleichen.

Wer dieses Princip nicht anerkennt, befindet sich im Vergleich zu mir auf einem so durchaus verschiedenen Standpunkte, dafs ich auf eine jede Verständigung von vorn herein verzichten mufs.

In meiner früher in diesen Annalen mitgetheilten Abhandlung über die Mineralien im Dolomit des Binnenthals habe ich auch eines neuen Mineralkörpers, des Hyalophans, gedacht. Derselbe besitzt die Krystallform des Adular, ist

aber von demselben durch seine chemische Zusammensetzung durchaus verschieden.

Zu der früher mitgetheilten Analyse wurde ein vortrefflich ausgebildeter, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll langer und fast ebenso breiter Krystall benutzt. Er wurde vorsichtig zerschlagen und nur wasserhelle Spaltungsstücke sind sowohl zur specifischen Gewichtsbestimmung wie zu den beiden Analysen verwendet worden.

Die mit großer Sorgfalt von Hrn. Uhrlaub ausgeführte Untersuchung dieses Minerals zeigte eine vom Adular durchaus verschiedene Zusammensetzung; namentlich machen Baryt- und Schwefelsäure einen nicht unwesentlichen Bestandtheil der Verbindung aus. Die von mir aufgestellte stöchiometrische Formel betrachte ich als eine provisorische; fortgesetzte Untersuchungen werden uns allein nur dem Ziele näher führen. Wasserhelle Krystalle des Hyalophans, die nicht häufig sind, habe ich auf meiner letzten Reise durch die Walliser-Alpen im Binnenthal nicht bekommen können; indess erhielt ich ein Exemplar von drei verwachsenen ziemlich großen Hyalophan-Krystallen, von trüber fast milchweißer Färbung.

Sie wurden auf meinen Wunsch von Hrn. Uhrlaub quantitativ analysirt, zeigten aber von jener früher mitgetheilten Analyse eine durchaus verschiedene Zusammensetzung.

Indess geht aus beiden Doppelanalysen, die Paarweise unter sich gut übereinstimmen zur Genüge hervor, daß man es nicht mit gewöhnlichem Adular zu thun hat.

Bei der ersten Analyse wurde das Mineral mit kohlensauren Alkalien, bei der zweiten mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen.

Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.	Reduction.
Kieselsäure	45,653		45,653	45,444
Schwefelsäure	4,117		4,117	4,098
Thonerde	19,415	18,868	19,141	19,054
Baryt	12,050	21,607	21,328	21,230
Kalk	0,774	0,663	0,768	0,764
Magnesia	0,701	0,767	0,734	0,732
Natron		0,488	0,488	0,486
Kali		8,230	8,230	8,192
Wasser	0,540		0,540	
			100,999	100,000.

Wenn sich demnächst die definitive Zusammensetzung des Hyalophan in Folge fortgesetzter Analysen herausgestellt haben wird, werden auch die Gründe besser einleuchten, warum Schwankungen von solcher Gröfse zwischen den einzelnen Beobachtungen vorkommen. So viel ist indess jetzt schon zu sehen, dafs der Hyalophan nicht durch Adular, dem Schwerspath beigemischt ist, entstehen kann, da der Thonerde-Gehalt viel zu grofs ausfallen würde; auch ist zu der früher veröffentlichten Analyse ein wasserheller Krystall benutzt, zu der eben mitgetheilten zwar ein trüber Krystall, in dem aber durchaus keine Spur von Schwerspath eingewachsen war.

Dafs Hr. Heufser keine Schwefelsäure im Hyalophan gefunden hat, ist auffallend; alle von uns analysirte Hyalophane, bei mindestens 7 Untersuchungen, enthielten dieselbe und sie wurde eben durch Löthrohr-Versuche zuerst nachgewiesen.

Nicht zu übersehen ist es, dafs der klarste wasserhelle Hyalophan ein specifisches Gewicht besitzt, welches mit dem des Adular ganz unverträglich ist, da es das aller Feldspathe, sogar das des Anorthits überschreitet.

Das spec. Gewicht des Adular ist $\quad\quad\quad = 2,576$

Das spec. Gewicht des wasserhellen Hyalophans $a = 2,805$
des trüben Hyalophans $b \quad\quad\quad = 2,901.$

Es ist unser Wunsch durch fortgesetzte Untersuchungen der Wahrheit auf die Spur zu kommen, möchten sich

namentlich die mineralogischen Chemiker der Schweiz, die am ersten Gelegenheit haben, gutes Material der Binnenthaler Mineralien zu erhalten, an diesen Arbeiten theilhaben.

IV. *Rohrzucker im Wespenhonig;* *von H. Karsten.*

Die *Polybia apicipennis* Saussure, eine unter den Wendekreisen in Amerika sehr verbreitete Wespe, hängt ihre aus Pflanzenstoffen erbauten Waben in dem Wipfel der Bäume auf. Die Zellen dieser Waben, in denen die Larven sich befinden, sind mit Honig erfüllt, dem Honige der Bienen an Geschmack ähnlich und unschädlich, welchen diese Thiere in ihrem Honigmagen, den sie mit dem Nectar der Blumen füllten, in die Zellen zusammentragen und zur Ernährung der Brut aufspeichern. In diesem Honig finden sich große Krystalle von Zucker, die durch ihre Augit-Form wie durch ihr Verhalten gegen Kupferoxydsalze, nachdem sie von dem anhängenden Fruchtzucker gereinigt worden, sich als Rohrzucker zu erkennen geben.

In dem Honig der *Apis mellifera* ist wie bekannt nie Rohrzucker vorhanden; interessant wäre es daher, den Honig anderer Wespen darauf zu untersuchen, um zu erfahren, ob diese Beständigkeit des Blumennectars mit den generisch verschiedenen Organisationsverhältnissen der Sammlerinnen zusammenhänge, oder ob sie in der Pflanzenspecies von der die *Polybia* den Nectar nimmt, begründet sey.

V. *Ueber die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali; von Heinr. Rose.*

Wird Tantalsäure in schmelzendes Kalihydrat getragen, so löst sie sich vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten im Wasser auflöslich; häufig bleibt ein sehr geringer schwarzer Rückstand ungelöst, der fast nur aus Silber besteht, da das Schmelzen nur in einem Silbertiegel hat stattfinden können.

Da das tantalsäure Kali in allen Verhältnissen im Kalihydrat löslich und aus der Lösung nicht durch Krystallisation abzuschcheiden ist, so ist es schwer das Salz von reiner Beschaffenheit darzustellen. Alle Versuche, ein möglichst reines tantalsäures Kali von neutralem Zustande zu erhalten, scheiterten an diesem Umstande.

Es wurde versucht, aus der geschmolzenen Masse das Kalihydrat durch Alkohol zu entfernen. Nach mehrstündiger Behandlung wurde der Alkohol abgegossen, und so oft erneuert, bis er auf Lackmuspapier nicht mehr alkalisch reagirte und kein Kali mehr enthielt. Die alkoholische Lösung enthielt keine Tantalsäure.

Die mit Alkohol ausgewaschene Masse löste sich nicht ganz klar und vollständig in Wasser auf. Sie wurde filtrirt und bei sehr gelinder Wärme eingedampft, aber bei keiner Periode des Abdampfens zeigte sich eine Krystallhaut. Als aber die Flüssigkeit ein geringes Volumen erreicht hatte, verwandelte sie sich in einen Brei, der auf ein Filtrum zum Abtröpfeln gebracht, und dann zwischen Fließpapier so lange gepresst wurde, bis er dasselbe nicht mehr benetzte. Das Salz auf diese Weise gewonnen war aber nicht rein, sondern enthielt etwas kohlen-säures Kali und brauste, obgleich nicht stark, mit Säuren. 2,074 Grm. von dem erhaltenen Salzpulver bei 100° C. getrocknet, wurden mit kohlen-säurem Ammoniak geglüht. Die geglühte Masse wog 1,900 Grm. Sie wurde mit Wasser aus-

gewaschen; das Aufgelöste ging trübe durchs Filtrum, durch einen Zusatz von Alkohol aber klar. Die Lösung wurde zur Trocknifs abgedampft, und mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch Kohlensäure mit Brausen fortging; das Ganze wiederum zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, gab einen Rückstand, der aus 0,218 Grm. schwefelsaurem Kali und 0,006 Grm. Tantalsäure bestand. — Das ausgewaschene Salz geglüht wog 1,719 Grm. Fügt man zu diesem Gewicht 0,173 Grm. oder das Aequivalent von 0,218 Grm. vom schwefelsauren Kali an kohlensaurem Kali und 0,006 Grm. Tantalsäure, so hat man 1,898 Grm. oder ganz nahe das Gewicht, welches das mit kohlensaurem Ammoniak geglühte Salz hatte.

Die 1,719 Grm. des ausgewaschenen Salzes wurden durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak zersetzt. Es wurden erhalten 1,360 Grm. Tantalsäure und aus der wässerigen Lösung 0,586 Grm. schwefelsaures Kali und 0,009 Grm. Tantalsäure; also im Ganzen 1,375 Grm. Tantalsäure und 0,317 Grm. + 0,118 Grm. Kali. Das getrocknete Salz bestand also aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	66,34	12,56
Kali	20,97	3,56
Verlust (Wasser und Kohlensäure)	12,69	
	<hr/> 100,00.	

Da die Menge des kohlensauren Kalis im Salze nicht bestimmt worden war, so kann man keinen Schluss auf die Zusammensetzung desselben machen. Wir werden aber weiter unten sehen, dafs die neutralen Salze der Tantalsäure mit andern starken Basen nach der Formel $R + 2Ta$ zusammengesetzt sind; es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch in diesem Kalisalze der Sauerstoff des Kalis ein Viertel von dem der Tantalsäure ist, und dafs der Ueberschuß des Kalis mit Kohlensäure verbunden mit dem tantalsauren Kali gemengt ist.

Dem neutralen tantalsauren Kali kann aber durchs Erhitzen mit kohlen-saurem Ammoniak Kali entzogen werden. Denn das so behandelte Salz war, nachdem es durch Wasser vom kohlen-sauren Kali befreit worden war, im Hundert zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	80,00	15,15
Kali	18,44	3,13
	<u>100,00.</u>	

In dieser Verbindung ist der Sauerstoffgehalt des Kalis nur ein Fünftel von dem der Tantalsäure. Es ist dieß keine Verbindung von einer bestimmten Sättigungsstufe, und vielleicht wäre dem Salze noch mehr Kali entzogen worden, wenn das Glühen mit kohlen-saurem Ammoniak, noch mehrere Male wiederholt worden wäre.

Ich habe früher eine Methode angegeben, um vermittelst Glühens mit Chlorammonium die Verbindungen der Alkalien mit mehreren metallischen Säuren quantitativ zu analysiren und zwar sowohl mit solchen, die dadurch als flüchtige Chloride verjagt werden, als auch mit solchen, bei denen dieß nicht der Fall ist. Zu den letzteren gehören namentlich die Verbindungen der Alkalien mit der Titansäure ¹⁾. Obgleich nun das dargestellte tantalsaure Kali nicht rein war, und kohlen-saures Kali enthielt, so wurde es dennoch einer neuen quantitativen Untersuchung unterworfen, nur in der Absicht um zu sehen, ob jene Methode auch auf die Untersuchung der tantalsauren Alkalien anwendbar sey.

1,400 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes wurden zu erneuten Malen mit Salmiak geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr statt fand. Sie wogen nach diesem Versuche 1,314 Grm., welche mit heißem Wasser behandelt in 1,007 Grm. Tantalsäure und in 0,306 Grm. Chlor-kalium zerfielen. Dieß würde aber 71,92 Proc. Tantalsäure und nur 13,79 Proc. Kali im Salze entsprechen. Es geht hieraus hervor, daß das tantalsaure Kali auch im was-

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 562.

serhaltigen nicht geglühten Zustande nicht vollständig durchs Glühen mit Chlorammonium zersetzt werden kann. Die erhaltenen 1,007 Grm. Tantalsäure, welche noch Kali enthalten mußten, waren durch das anhaltende Glühen in einen solchen Zustand der Verdichtung versetzt worden, daß sie der ferneren Einwirkung des Salmiaks widerstanden, und in der That, auch nach der Trennung vom Chlorkalium durchs Auswaschen mit Wasser, erlitten sie durch erneutes Glühen mit Chlorammonium keine Gewichtsveränderung. Sie wurden daher durch zweifach-schwefelsaures Ammoniak zersetzt, und daraus 0,163 Grm. schwefelsaures Kali und 0,915 Grm. Tantalsäure erhalten. — Das Resultat der Untersuchung war also im Hundert:

Tantalsäure	65,36
Kali	20,07
Verlust (Wasser und Kohlensäure)	14,57
	<u>100,00.</u>

Es weicht dieses Resultat etwas, doch nicht bedeutend, von dem früher angegebenen ab; es ist indessen wahrscheinlich, daß das im Salze enthaltene kohlen saure Kali nicht gleichförmig mit dem tantalsauren Kali gemengt ist.

Betrachtet man die Verbindung der Tantalsäure mit dem Kali näher, welche nicht mehr durchs Glühen mit Chlorammonium verändert wurde, so ist sie eine, die nach einem bestimmten einfachen Verhältniß zusammengesetzt ist. Sie besteht aus 0,915 Grm. Tantalsäure und 0,088 Grm. Kali oder im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	91,24	17,21
Kali	8,76	1,48
	<u>100,00.</u>	

Es ist diels also ein sehr saures tantalsaures Kali nach der Formel $\text{K} + 6 \text{Ta}$ zusammengesetzt ¹⁾.

1) Da ich in einer vor kurzer Zeit bekannt gemachten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 283) mich zu zeigen bemüht habe, daß in den Alkalien nicht ein, sondern zwei Atome des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, so werde ich von nun an in den chemischen Formeln die Symbole der Alkalien dieser Ansicht gemäß bezeichnen.

Wenn man das tantalsaure Kali durch Alkohol möglichst vom überschüssigen Kalihydrat getrennt hat, so hat es dadurch seine Löslichkeit im Wasser verloren, wenigstens größtentheils; und das was sich auflöst, wird aus der Lösung gefällt, wenn dieselbe längere Zeit gekocht wird. Es ist charakteristisch für die Tantalsäure, daß wenn sie durch ein Alkali gelöst worden, sie vollständig durch längeres Kochen gefällt werden kann, und zwar um so schneller und vollständiger, je weniger freies Alkali vorhanden ist. Es schlägt sich dadurch ein saures tantalsaures Alkali nieder; aber aus der Lösung des tantalsauren Kalis fällt durch Kochen das saure Salz ungleich schneller nieder, als aus der des tantalsauren Natrons. — Das Wasser tritt in diesem Falle gegen die Tantalsäure gleichsam als Säure auf, und verbindet sich mit dem Kali.

Es wurde das saure tantalsaure Kali auf die Weise dargestellt, daß das durch Alkohol vom Kalihydrat befreite Salz mit vielem Wasser übergossen, und damit so lange, unter Erneuerung des verdampften Wassers, gekocht wurde, bis das Wasser durch Schwefelsäure geprüft, keine Tantalsäure mehr enthielt. Das Ungelöste wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1,242 Grm. der Verbindung mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen gaben einen vollkommen klaren Syrup, der sich klar in kaltem Wasser löste. Gekocht aber liefs die Lösung Tantalsäure fallen; sie wurde noch mit Ammoniak übersättigt und dann filtrirt. Es wurden 1,052 Grm. in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglühte Tantalsäure erhalten; so wie 0,184 Grm. neutrales schwefelsaures Kali. Die Verbindung bestand also im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	84,70	16,07
Kali	8,05	1,37
Wasser (als Verlust)	7,25	6,44
	100,00.	

Die Zusammensetzung der Verbindung ist $K + 6Ta + 5H$.

Es ist dieß also dieselbe Verbindung von Kali und Tantal säure, wie die, welche durch das Glühen des neutralen tantalsäuren Kalis mit Salmiak entsteht, und welche durch fernere Einwirkung dieses Salzes nicht weiter mehr zer setzt wird.

Auf nassem Wege kann die Tantal säure und das Tantal säurehydrat die Kohlensäure nicht aus den kohlen sauren Alkalien austreiben, aber auf trockenem Wege, wenn die Tantal säure mit kohlen saurem Alkali geschmolzen wird, verjagt sie mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus letzteren.

Es wurden zuerst einige Versuche angestellt, um die Menge von Kohlensäure zu bestimmen, wenn gewogene Mengen von Tantal säure und von kohlen saurem Kali zusammen geschmolzt werden. Es lassen sich ähnliche Versuche mit kohlen saurem Natron in mancher Hinsicht besser anstellen, als mit kohlen saurem Kali, weil ersteres Salz genauer seiner Quantität nach bestimmt werden kann.

Ich habe in früheren Zeiten viel Gewicht auf ähnliche Versuche gelegt, um von mehreren feuerbeständigen Säuren mit Sicherheit die Sättigungscapacität bestimmen zu können¹⁾. Ich bin indessen in späterer Zeit sehr von der Wichtigkeit der Resultate, welche sich durch diese Versuche erlangen lassen, zurückgekommen. Denn die Säuren, welche man diesen Untersuchungen unterwirft, gehören zu den schwächeren, welche sich in vielen Verhältnissen mit einer und derselben starken Base verbinden können, so daß man aus der zusammengeschmolzenen Masse immer mehr Kohlensäure noch austreiben kann, wenn man die Temperatur mehr erhöht. Auf diese kommt es daher sehr an, wenn die Resultate nur einigermaßen gleichförmig ausfallen sollen.

Ich werde bei den Verbindungen der Tantal säure mit dem Natron noch ausführlicher mich über diesen Gegenstand auslassen. Hier will ich nur die Resultate zweier ziemlich übereinstimmender Versuche anführen, welche mit kohlen saurem Kali angestellt worden sind.

I. 3,901 Grm. kohlen sauren Kalis wurden mit 0,504 Grm.

) Gilbert's Ann. der Physik Bd. 75, S. 83.

Tantalsäure im Platintiegel so lange zusammengeschmolzt, bis durch mehrere erneute Schmelzungen keine Gewichtsverminderung mehr bemerkt wurde. Die geschmolzene Masse wog 4,240 Grm.; es waren also 0,165 Grm. Kohlensäure verjagt worden.

Es wurde zu diesem und dem folgenden Versuche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge angewandt, deren Wirkung indessen durch ein kleines Gebläse verstärkt wurde.

II. 2,610 Grm. kohlensaures Kali und 0,346 Grm. Tantalsäure wogen nach den Schmelzungen 2,840 Grm., so dafs bei diesem Versuch 0,116 Grm. Kohlensäure entwichen.

Die Tantalsäure treibt die Kohlensäure leicht aus dem kohlensauren Kali; sie löst sich in dem Salze vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf, in der man während des Schmelzens nichts Ungelöstes bemerken kann. Beim Erkalten findet kein Spratzen statt, und der erkaltete Kuchen zeigt eine vollkommen ebene Oberfläche.

Bei dem ersten Versuche enthält die angewandte Tantalsäure 0,095 Grm. Sauerstoff, die entwichene Kohlensäure aber 0,120 Grm. Diese Sauerstoffmengen verhalten sich wie 1 : 1,26 oder nahe um 1 : 1 $\frac{1}{4}$.

Bei dem zweiten Versuche sind in der Tantalsäure 0,0655 Grm. Sauerstoff und in der verjagten Kohlensäure 0,0844 Grm. Sauerstoff. Beide verhalten sich wie 1 : 1,29; also auch nahe wie 1 : 1 $\frac{1}{4}$.

Es hat sich also in diesen Fällen ein sehr basisches tantalsaures Kali erzeugt und zwar von der Zusammensetzung 5K + 4Ta.

Wenn man gröfsere Mengen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt der gröfste Theil der Tantalsäure als saures Salz ungelöst, auch wenn die Temperatur beim Schmelzen eine hohe gewesen ist. Aber die filtrirte Lösung enthält viel Tantalsäure gelöst; sie trübt sich aber von selbst, wenn sie lange steht, und setzt noch mehr des sauren Salzes ab. Wird sie auch bei der

gelindesten Hitze abgedampft, so trübt sie sich von Neuem. Endlich aber erhält man durch das Abdampfen bei sehr gelinder Hitze Krystalle, die aus tantalsaurem und kohlen-saurem Kali bestehen, die sich im kalten Wasser klar lösen, an der Luft feucht werden und zerfließen. Sie brausen sehr stark mit Säuren; es ist aber unmöglich das kohlen-saure Kali durch wenig Wasser vom tantalsauren Kali zu trennen. Preßt man die Krystalle zwischen Fließ-papier, so kann man es fast nicht dahin bringen, daß das oft erneute Papier nicht mehr befeuchtet wird.

Man erhält dieselben Krystalle, wenn man von der erhaltenen krystallinischen Masse die Mutterlauge so gut wie es angeht, absondert, dann dieselbe in Wasser löst, und die Lösung unter der Luftpumpe abdampft. Werden sie geglüht, aber nicht geschmolzen, so verlieren sie Wasser, die geglühte Masse braust aber noch stark mit Säuren, löst sich aber nicht mehr in Wasser auf.

Bei einer Untersuchung dieser Krystalle, bei welcher die Kohlensäure bestimmt wurde, wurden folgende Resul-tate erhalten:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	14,26	2,69
Kohlensäure	15,83	11,51
Kali	47,15	8,00
Verlust (Wasser)	22,76	20,23
	100,00.	

Die Kohlensäure erfordert 33,78 Theile Kali, um ein-faches Carbonat zu bilden; die übrig bleibenden 13,37 Theile Kali enthalten 2,27 Theile Sauerstoff. Nehmen wir an, daß der Sauerstoff dieser Menge Kali dem der Tantalsäure gleich ist, so ist eine Verbindung von Tantalsäure mit Kali von der Zusammensetzung $2K + Ta$ mit 5 Atomen $K\ddot{O}$ verbun-den oder gemengt darin enthalten, beide Salze mit vielem Wasser vereinigt. Wenn diese zusammen chemisch ver-bunden sind, so ist dies eine Verbindung von schwacher Verwandtschaft. Denn dampft man die Auflösung der Ver-

bindung ab, und behandelt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich unlösliches saures tantalsaures Kali ab, und die Lösung enthält wenig Tantalsäure, die man ganz aus der Lösung entfernen kann, wenn man dieselbe längere Zeit kocht. Schon durchs Stehen der Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fängt die Erzeugung des unlöslichen Salzes an.

Das unlösliche Salz, welches durchs Kochen aus der Lösung dieser krystallinischen Verbindung sich absonderte, hatte nach dem Auswaschen und nachdem es bis 100° C. getrocknet worden war, folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	81,62	15,39
Kali	11,14	1,89
Wasser (als Glühverlust)	7,25	6,4
	<u>100,01.</u>	

Es enthielt kein kohlen-saures Kali mehr, und brauste nach dem Glühen nicht im Mindesten, als es mit Säure übergossen wurde.

Der Sauerstoff der Säure ist achtmal gröfser als der des Kalis, und dieses saure tantalsaure Kali daher $\text{K} + 4\text{Ta}$.

Aber je länger man das Salz mit Wasser kocht, desto mehr verliert es Kali und enthält mehr Tantalsäure. Als die krystallisirte Verbindung von einer andern Bereitung von Neuem durchs Kochen mit Wasser zerlegt und das sich ausgeschiedene saure tantalsaure Kali analysirt wurde, fand ich dasselbe von folgender Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Tantalsäure	83,62	15,77	84,26	15,89
Kali	10,01	1,7	9,27	1,57
Wasser	6,20	5,51	5,77	5,13
	<u>99,83</u>		<u>99,30.</u>	

Nach dem Versuche I ist das Verhältnifs zwischen Kali und Tantalsäure wie $2\text{K} + 9\text{Ta}$; nach dem Versuche II aber wie $\text{K} + 5\text{Ta}$.

Man erhält das saure tantalsaure Kali von einer ganz ähnlichen Zusammensetzung, wenn man durch die Lösung des neutralen Salzes Kohlensäuregas leitet. Es wurden zu verschiedenen Malen Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzt, die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht, und das Ungelöste abfiltrirt. Ehe die abfiltrirte Lösung sich trübte, wurde durch dieselbe Kohlensäuregas geleitet, und die Tantalsäure dadurch gänzlich gefällt. Der Niederschlag löst sich noch feucht in einer kochenden Lösung von Kalihydrat nur unvollständig auf und bildet eine trübe Lösung. Die zu verschiedenen Zeiten dargestellten Fällungen, welche sich von einander vielleicht nur dadurch unterscheiden, daß sie länger oder minder lange ausgewaschen worden waren, zeigten, nachdem sie durch zweifach-schwefelsaures Ammoniak zersetzt wurden, folgende Zusammensetzung:

	I. Sauerstoff.		II. Sauerstoff.		III. Sauerstoff.	
Tantalsäure	81,85	15,44	82,69	15,60	83,62	15,67
Kali	11,75	1,99	10,17	1,73	10,11	1,71
Wasser	6,48	5,76	7,14	6,35	5,89	5,23
	<u>100,08</u>		<u>100,00</u>		<u>99,62.</u>	

Der Wassergehalt wurde bei dem zweiten Versuch durch den Verlust bei der Analyse, bei dem ersten und dritten durch den Verlust, die eine besondere Menge des Salzes durchs Glühen erlitt, bestimmt.

Bei dem ersten Versuch ist das Verhältniß des Kalis zur Tantalsäure $\text{K} + 4\text{Tä}$. Der Wassergehalt, der bei den übrigen Untersuchungen nicht in einem einfachen bestimmten Verhältniß zu stehen scheint, und der vielleicht durch ein längeres oder minder langes Trocknen bei 100°C . ein veränderlicher ist, ist bei diesem Versuch dreimal der des Kalis, so daß der Sauerstoff des Kalis und des Wassers die Hälfte von dem Sauerstoff der Säure sind; $\frac{\text{K}}{3\text{H}} + 4\text{Tä}$.

Bei den andern beiden Versuchen ist durch sehr langes

Auswaschen der Verbindung etwas Kali entzogen worden, und das Verhältniß des Kalis zur Tantalsäure ist $2\text{K} + 9\text{Tä}$ geworden. Es ist dieß wohl eine Mischung von zwei Verbindungen, aber durch noch so lange Behandlung mit Wasser wird sie nicht reicher an Tantalsäure. Die Verbindung $2\text{K} + 9\text{Tä}$ erzeugt sich aber auch wie ich oben gezeigt habe durch Kochen der Lösung des neutralen Salzes; und nur einmal konnte sie von einem noch geringeren Kaligehalte dargestellt werden.

Wir werden später sehen, daß aus der Lösung des tantalsäuren Natrons mittelst der Kohlensäure ein weit saureres tantalsäures Alkali gefällt wird.

Die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali können, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, nicht gut rein dargestellt, und weder vom Kalihydrat, in welchem sie auflöslich sind, wenn sie vorher damit geschmolzt worden, noch vom kohlen-säuren Kali getrennt werden. Die große Menge der untersuchten Verbindungen lassen sich vielleicht in folgende Abtheilungen bringen:

1. $2\text{K} + \text{Tä}$, die am meisten basische Verbindung, die nur mit kohlen-säurem Kali gemengt erhalten werden kann.

2. $5\text{K} + 4\text{Tä}$, erhalten durchs Schmelzen von Tantalsäure mit kohlen-säurem Kali vor einem Gebläse. Es ist dieß keine bestimmte Verbindung, da wahrscheinlich durch eine noch länger anhaltende Hitze, hervorgebracht durch ein noch stärkeres Gebläse, noch mehr Kohlensäure durch die Tantalsäure ausgetrieben worden wäre.

3. $\text{K} + 2\text{Tä}$. Es ist dieß die Verbindung, welche ich für die neutrale halte. Sie kann mit dem Kali nicht in den Zustand der Reinheit dargestellt werden, wie mit anderen Basen.

4. $2\text{K} + 5\text{Tä}$ entsteht, wenn durchs Erhitzen mit kohlen-säurem Ammoniak dem neutralen Salze etwas Kali entzogen wird. Es ist dieß wie schon oben bemerkt, wohl keine bestimmte Verbindung.

5. $\dot{K} + 4\ddot{T}a$ entsteht, wenn die Lösungen der Tantalsäure gekocht werden, oder wenn durch dieselben Kohlen säuregas geleitet wird.

6. $2\dot{K} + 9\ddot{T}a$. Diese Verbindung, welche sich erzeugt, wenn der vorigen durch längeres Auswaschen etwas Kali entzogen wird, ist wohl, wie schon bemerkt, eine Mengung von zwei Verbindungen.

7. $\dot{K} + 5\ddot{T}a$, ebenfalls wohl keine bestimmte Verbindung, entstanden wie die vorige oder aus der vorigen durch längere Behandlung mit Wasser.

8. $\dot{K} + 6\ddot{T}a$, entstanden aus dem neutralen Salze durch Erhitzen mit Salmiak, und durch Kochen der Lösung des neutralen Salzes mit Wasser.

Von diesen untersuchten Verbindungen sind aber wohl nur folgende bestimmte Verbindungen und keine Mengungen: $2\dot{K} + \ddot{T}a$, $\dot{K} + 2\ddot{T}a$, $\dot{K} + 4\ddot{T}a$ und $\dot{K} + 6\ddot{T}a$, in denen also die quantitativen Mengen der Tantalsäure, welche mit derselben Menge Kali verbunden sind, sich verhalten wie 1:4:8:12.

VI. Ueber das Atomgewicht des Antimons;
von W. P. Dexter.

Vor mehr als dreissig Jahren wurde die Zusammensetzung der Oxyde des Antimons von Berzelius untersucht und in zwei Abhandlungen in Schweigg. Journ. veröffentlicht¹⁾. Seine Schlüsse stützten sich hauptsächlich auf die Beobachtungen, »dafs 100 Theile von diesem Metall sich mit 37,3²⁾ Schwefel verbinden, und dafs diese Schwefelverbindung sich in concentrirter Salzsäure auflöst und salzsaures Antimon und Schwefelwasserstoffgas giebt, ohne einen Ueberschufs von Schwefel noch Wasserstoff. Hieraus folgt, dafs Antimonoxyd aus 100 Metall und 18,6 Sauerstoff zusammengesetzt seyn mufs«, und »dafs 100 Theile von demselben Metall, mit Salpetersäure oxydirt und darauf geglüht, immer sehr nahe 124,8 antimonige Säure erzeugen.« Es ist nun 18,6 : 24,8 :: 3 : 4 d. i. das Oxyd ist zusammengesetzt aus $\text{Sb} + 3\text{O}$ und die Säure aus $\text{Sb} + 4\text{O}$.

Aus diesen letzten Versuchen leitete Berzelius das Atomgewicht ab: und zwar gaben sie die Zahl 1434, welche in der zweiten Abhandlung zu 1613 abgeändert und seitdem allgemein beibehalten worden ist. Erst in der allerletzten Zeit, und seitdem ich mich mit diesem Gegenstande schon lange beschäftigt hatte, ist eine Arbeit von Hrn. Schneider erschienen³⁾, worin dieser glaubt das Atomgewicht bis auf 1504 reduciren zu müssen. Die Nothwendigkeit einer Aenderung der früher angenommenen Zahl erhielt eine weitere Bestätigung durch die Versuche des Prof. H. Rose, der aus den Analysen der Verbindungen des Antimons mit Chlor, die Zahl 1509 bekommen hatte⁴⁾.

1) Schweigg. Journ. Bd. VI, S. 144 und Bd. XXII, S. 69.

2) In der Abhandlung ist die Zahl durch einen Druckfehler zu 57,3 angegeben.

3) Diese Ann. Bd. 97, S. 483 und Bd. 98, S. 293.

4) Diese Ann. Bd. 98, S. 455.

Die Abweichung dieser Resultate in Bezug auf eine so wichtige Sache wie das chemische Aequivalent eines häufig vorkommenden Metalles, bestimmte mich meine Arbeit fortzusetzen, in der Hoffnung, durch Ausgleichung von mehreren, mit aller Sorgfalt gemachten Beobachtungen eine dem wahren Werthe näher stehende Zahl zu bekommen.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich der Unlöslichkeit des metantimonsauren Natrons, um das Metall im möglichst reinen Zustande, namentlich frei von Arsen, darzustellen. Krystallisirter Brechweinstein, wie er im Handel vorkommt, wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, und das getrocknete Krystallmehl mit gereinigtem Salpeter und Kali in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Hierbei ist es nöthig, zunächst die Mischung von Brechweinstein und Salpeter nach und nach in den glühenden Tiegel hineinzuthun, und erst, nachdem die Masse ganz weiß geworden ist, das Kali in kleinen Stücken vorsichtig zuzusetzen. Bringt man im Gegentheil letztere zu gleicher Zeit mit dem Kali in den Tiegel, so bildet sich kohlenaures Kali, welches die Eigenschaft nicht besitzt, das antimonsaure Kali in die lösliche Modification zu verwandeln.

Die Verhältnisse, welche ich am zweckmäßigsten gefunden habe, sind gleiche Theile Brechweinstein und Salpeter, und einen halben Theil Kali.

Nachdem die Masse etwa eine halbe Stunde in ruhigem Flusse geblieben war, wurde sie auf eine flache Schale von blankem Eisenblech ausgegossen. Sie löste sich in heißem Wasser leicht und vollständig auf; die Lösung wurde filtrirt und nach dem Erkalten mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz, woraus die Magnesia durch Zusatz von kohlenaurem Natron bei Siedhitze gefällt war, versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von metantimonsaurem Natron, welcher sich bekanntlich mit außerordentlicher Festigkeit an die Wände des Gefäßes ansetzt. Diesem Uebelstande wird am besten da-

durch abgeholfen; dafs man die Flüssigkeit bei der Ausscheidung des Salzes fortwährend aus einem Glase in das andere giefst. Nach 24 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mehrmals zuerst durch Decantation, dann auf einem Trichter, dessen Hals mit einem sehr kleinen Filter verstopft war, gewaschen.

Das antimonsaure Natron läfst sich nicht gut auswaschen, indem das Waschwasser, nicht wegen einer Verstopfung der Poren des Papiers, sondern in Folge einer Veränderung in der Masse selbst, *scheinbar* einer Abscheidung von Antimonsäure, bald durchzulaufen aufhört. Es wurde sodann wieder in Wasser umgerührt und auf dieselbe Weise durch Decantation und auf dem Trichter vollkommen ausgewaschen. Die abgetröpfelte Masse wurde mit Salpetersäure übergossen und längere Zeit damit erhitzt; endlich mehrmals durch Decantation gewaschen. Sobald die Salpetersäure entfernt ist, setzt sich das Antimonsäurehydrat äufserst langsam ab; fügt man aber jedesmal etwas Salpetersäure zu, und übergiefst es darauf mit kochendem Wasser, so scheidet sich der Niederschlag schnell ab, und die überstehende Flüssigkeit enthält nur ganz unbedeutende Spuren von Antimon.

Das getrocknete Antimonsäurehydrat wurde in einen mit Kohle ausgefütterten Porcellantiegel gebracht und heftig geglüht. Durch Glühen von der mit Kohle gemischten Antimonsäure bekommt man keinen Regulus, sondern eine poröse kohlige Masse. Um mir eine reine Kohle zu diesem Zwecke zu verschaffen, habe ich, nach mehreren vergeblichen Versuchen, folgenden Weg eingeschlagen: unter eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale wurde eine Lampe gestellt, die mit Terpentinöl gespeist war, und der Ruß, welcher sich an den Boden der Schale ansetzte, wurde von Zeit zu Zeit mit einem Messer abgeschabt. Dieser Ruß verbrennt, ohne die geringste Spur von anorganischen Bestandtheilen zu hinterlassen. Er besitzt auch die Eigenschaft durch Druck allein, ohne Befeuchtung, eine feste, compacte Masse mit glänzender Oberfläche zu bilden, welche nach dem

Glühen ihre Form behält und eine Art leichten Coaks darstellt. Zu allen Versuchen, wo man sich einer ganz reinen Kohle bedienen will, ist diese Bereitungsmethode sehr zu empfehlen.

Das auf diese Weise reducirte Metall war natriumhaltig, denn es war unmöglich, alles Natron dem antimonsauren Salz durch Salpetersäure zu entziehen. Es wurde darum fein gepülvert, mit etwas von derselben Antimonsäure innig gemengt, und wiederum in einem Porcellantiegel stark geglüht. Das reine Metall hatte sich auf dem Boden zu einem Korn gesammelt, welches mit einer Schlacke von geschmolzenem Antimonoxyd bedeckt war. Um gewiss zu seyn, daß es nicht noch eine Spur von Natrium zurück hielte, pülverte ich, nachdem ich das Atomgewicht an einer Portion bestimmt hatte, das Uebrige, und erhitze es noch einmal, mit Antimonsäure gemischt, bis es wieder unter dem Oxyde zusammen geschmolzen war. Das an dieser Portion bestimmte Atomgewicht wich nicht merklich von dem früher gefundenen ab. Es war auch möglich, daß das Antimon dem übergahren Kupfer ähnlich, etwas Oxyd beigemischt enthalten konnte. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, schmolz ich eine andere Probe während einer halben Stunde in einer Kugelhöhre in einer Atmosphäre von Wasserstoff, welches durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, dann durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet war.

Auch dieses Antimon gab ein Resultat, welches dem früheren so nahe kam, daß die Abweichung dem unvermeidlichen Fehler der Beobachtung zugeschrieben werden kann.

Das durch dieses Verfahren bereitete Antimon hatte einen blättrigen, in das strahlige übergehenden krystallinischen Bruch, der aber sehr von der mehr oder weniger langsamen Abkühlung der geschmolzenen Masse abhing. Das specifische Gewicht, mit Stücken von 13 bis 16 Grm. bestimmt wurde gefunden.

	Temperatur bei der Beobachtung.	Spec. Gew. bei d. Temperatur der Beobachtung.	Spec. Gew. auf 3°,75 C. reducirt.
b.	18° C.	6,7182	6,7087
c.	{ 21°	6,7152	6,7026
	{ 17°	6,7070	6,6987
d.	4°,5	6,7103	6,7102
f.	{ 4°	6,7047	6,7047
	{ 2°,5	6,7053	6,7052

Die Buchstaben beziehen sich auf die verschiedenen Bereitungsarten des Antimons; *d* wurde durch Umschmelzung von *c* mit Antimonsäure, *f* durch Reduction der aus den Bestimmungen erhaltenen antimonigen Säure bereitet. Nach Scheerer ist das specifische Gewicht des reinen Antimons bei 16°, 6,715, und auf 3°,75 reducirt, 6,708. Die Abweichung dieser Zahlen, die zu groß für sorgfältig gemachte Beobachtungen ist, dürfte theilweise dem Umstande zuzuschreiben seyn, daß das Metall beim Kochen von dem Wasser angegriffen wird, welches nachher nicht unbedeutende Spuren davon aufgelöst enthält; nur bei den zwei letzten Bestimmungen wurde diese Fehlerquelle vermieden, indem die Luftblasen nicht durch Kochen, sondern durch Abstreichen mit einem Pinsel mechanisch entfernt wurden. Das Gewicht in der Luft wurde jedes Mal *nach* dem Wägen in Wasser genommen. Es ist auch möglich, daß die mehr oder weniger vollkommene Krystallisation der Masse, wie man sie an dem Bruche wahrnimmt, nicht ohne Einfluß auf das specifische Gewicht ist.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts bin ich dem Beispiel von Berzelius gefolgt, habe das Metall durch Salpetersäure oxydirt, und durch Glühen in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt. Dieses Verfahren, obgleich einfach, und in so fern vorthellhaft, daß es das Atomgewicht unmittelbar, und nicht von dem eines anderen Körpers abhängig giebt, hat doch den Uebelstand, daß in dem Falle, wo kleine Quantitäten zu dem Versuche angewandt werden, ein unbedeutender Fehler in der Beobachtung einen

viel größeren Fehler in dem Resultat verursacht. Dieses erhellt leicht, wenn man das Atomgewicht als Function der beobachteten Werthe betrachtet, und in Bezug auf einen dieser Werthe differentiirt, während der andere als constant angesehen wird.

p sey das Gewicht des zur Bestimmung angewandten Antimons,

q das Gewicht des daraus erhaltenen antimonsauren Antimonoxyds,

dann ist:

$$\text{Sb} = \frac{400p}{q-p}.$$

Nehmen wir nun an, daß der Fehler der Beobachtung nur in der Bestimmung von q liege, daß also Sb um $d\text{Sb}$ sich ändere, während q um dq variirt, so hat man:

$$d\text{Sb} = -\frac{400p}{(q-p)^2} dq = -\frac{\text{Sb}^2}{400p} dq.$$

Wenn wir für Sb den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth 1529, und für q eine aus denselben Beobachtungen entnommene Zahl, etwa 3 nehmen, so haben wir:

$$d\text{Sb} = -1944 dq,$$

oder, der Fehler in der Bestimmung des Atomgewichts in dem Fall, wo 3 Grm. Metall zu dem Versuch angewandt werden, ist gleich dem Fehler, welchen man bei der Bestimmung des daraus erhaltenen SbO_4 begangen hat, multiplicirt mit 1944.

Um diese Quelle der Ungenauigkeit zu vermeiden, habe ich mehrere Monate lang Versuche gemacht, das Atomgewicht auf eine andere Weise zu bestimmen. Und obgleich es mir nicht gelungen ist, auch nur annähernd richtige Resultate zu bekommen, so glaube ich doch, daß es nicht unnütz sey, die Methode kurz zu beschreiben, indem sie in den Lehrbüchern für ähnliche Fälle als höchst genau empfohlen wird. Ich wollte nämlich die Menge Gold erfahren, welches aus einer Lösung von Goldchlorkalium durch ein bekanntes Gewicht metallisches Antimon reducirt wird. Die

Goldlösung wurde, um die Gegenwart von Salpetersäure zu vermeiden, durch Leiten von Chlorgas durch gefälltes, in verdünnter Salzsäure suspendirtes Gold bereitet. In 12 bis 24 Stunden war das Gold vollständig aufgelöst; zu der Lösung wurde die berechnete Menge von reinem Chlorkalium zugesetzt, welches durch Glühen des chlorsauren Kalis, durch Auflösen, Filtriren, Krystallisiren und abermaliges Schmelzen des entstandenen Chlorkaliums bereitet worden war. Das Chlorkalium mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt, zeigte keine Spur von freiem Chlor. Die Lösung von Goldchlorkalium wurde im Wasserbade fast zur Trockniss abgedampft, dann längere Zeit mit Wasser gekocht, um jede Spur von freiem Chlor zu entfernen. Darauf wurde sie durch einen Trichter, dessen ausgezogener, und in die Höhe umgebogener Hals mit fein vertheiltem Gold gefüllt war, filtrirt. Gewöhnlich war diese Filtration gar nicht nöthig, indem die Flüssigkeit vollkommen klar war.

Das fein gepülverte Antimon wurde in eine Flasche gebracht, und mit der Goldlösung, die mit einer sehr grossen Menge Salzsäure versetzt war, übergossen. Die Salzsäure war mit destillirter Schwefelsäure bereitet, gab mit Jodkalium und Stärkekleister keine Reaction auf freies Chlor. Es entstand zuerst eine Art Goldpurpur, welcher allmählich die Farbe von metallischem Gold annahm. Die Umwandlung des Sb Cl_3 in Sb Cl , fand in der Regel nach mehreren Stunden, und häufig erst durch Umschütteln statt, und die ganze Flüssigkeit wurde durch das feingetheilte Gold trübe und undurchsichtig.

Nachdem das Ganze mehrere Tage, zuweilen eine Woche, gestanden hatte, wurde die klare Flüssigkeit abgessen, und das Gold auf einen Trichter gebracht, dessen Hals mit einem Glasstäbchen verstopft war, aber so, daß die Flüssigkeit nur tropfenweise und sehr langsam durchlief. Die abgessene Flüssigkeit wurde durch das Gold filtrirt, letzteres erst mit Salzsäure und endlich mit Wasser ausgewaschen. Der Glasstab wurde dann aufgehoben, und das Gold in einen tarirten Platintiegel hinuntergespritzt,

getrocknet und gewogen. Die Goldlösung kam also mit keiner organischen Substanz in Berührung, und das ganze Verfahren liefs sich mit der allergrößten Genauigkeit ausführen. Durch mehrere Versuche habe ich mich überzeugt, dafs das gefällte Gold ganz frei von Antimon war, dafs also weder Antimon im metallischen Zustande vom Golde eingeschlossen, noch Antimonsäure mit dem Golde gefällt worden. Auch habe ich die abfiltrirte Lösung sehr lange stehen lassen, ohne dafs sich noch Gold daraus abschied. Ungeachtet der scheinbaren Einfachheit und leichten Ausführbarkeit dieses Verfahrens, hat dasselbe nie übereinstimmende Resultate gegeben, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

No. des Versuchs.	Angewandtes Antimon.	Erhaltenes Gold.	Atomgewicht des Antimons.
1	1,1062	2,8384	1596,8
2	1,3441	3,4593	1592
3	1,864	3,5119	2174,6
4	1,6391	4,182	1605,9
5	0,8574	2,197	1599
6	1,7077	4,078	1715,7
7	1,5794	4,2075	1538
8	1,631	4,31	1550,5
9	1,3858	3,671	1546,7

Die Ursache der grossen Abweichung dieser Resultate ist mir ganz unerklärbar. Bei dem dritten Versuch, der die Zahl 2174,6 gab, ist wahrscheinlich entweder ein Unglück eingetreten oder ein grober Fehler begangen worden. Ich habe nur die Erfahrung gemacht, dafs die Menge des erhaltenen Goldes von der Concentration der Säure abhängt, worin das Goldchlorkalium aufgelöst wird. Denn als ich im Anfang eine möglichst concentrirte Säure gebrauchte, um der Mitfällung von Antimonsäure vorzubeugen, liefs die von dem Gold abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdünnung mit Wasser noch etwas Gold fallen; und als ich darauf in den drei letzten Versuchen das Goldsalz in einer Säure von dem specifischen Gewichte 1,08 bis 1,06 auflöste, erhielt ich eine relativ gröfsere Menge Gold, und

folglich ein niedrigeres Atomgewicht. Doch schien es nicht auf diesen Umstand allein anzukommen.

Ich habe auch die Beobachtung gemacht, daß eine Lösung von SbCl_3 in verdünnter Salzsäure, die mit metallischem Antimon gekocht worden ist, bis sie, mit Jodkalium und Stärkekleister gemischt, in dem ersten Augenblick keine blaue Färbung erzeugt, diese Eigenschaft bekommt, wenn man sie einige Sekunden der Luft aussetzt. Es scheint hier, wie Fresenius es von den arsenigsäuren Salzen behauptet, eine Absorption von Sauerstoff und ein Uebergang in eine höhere Oxydationsstufe statt zu finden. Dieser Umstand wurde bei den letzten Versuchen berücksichtigt und die Flasche mit der Goldlösung gänzlich gefüllt. Nichtsdestoweniger schien diese Methode keine zuverlässige Resultate geben zu wollen, und ich sah mich endlich genöthigt, zu dem Verfahren von Berzelius zurückzukehren.

Zunächst habe ich Salpetersäure von käuflichem, sogenanntem »chemisch reinen« Salpeter und destillirter Schwefelsäure bereitet. Letztere war ganz frei von Chlor; die Spuren, welche der Salpeter enthielt, wurden mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und nach längerem Stehen abfiltrirt. Bei der Destillation habe ich es vortheilhaft gefunden, die Schwefelsäure mit ungefähr dem Achtel ihres Gewichts Wasser zu verdünnen.

Das Product wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei etwas chlorfreier Salpeter in die Retorte gethan war, letztere nicht über die Hälfte gefüllt, und so erhitzt, daß der Inhalt nicht zum Kochen kam, sondern langsam, und ohne alles Spritzen überdestillirte. Trotz aller Sorgfalt habe ich nie eine absolut reine Säure bekommen können: es blieb beim Abdampfen stets ein kleiner Rückstand, der, wenn man die Säure wieder destillirte, mit überging, und dessen Menge bestimmt, und in den Versuchen in Abzug gebracht wurde. Sie betrug 0,2 bis 0,3 Milligramm. auf 15 Cubikcentim. Säure.

Ich habe die Säure von zweierlei Stärke gebraucht: die

»starke« hatte ein specifisches Gewicht von 1,42 bis 1,47; die »verdünnte« von 1,2. Die Oxydation des Antimons wurde in demselben Tiegel vorgenommen, worin das entstehende Oxyd getrocknet und geglüht worden war.

Um jeden Verlust durch Spritzen bei der Einwirkung der Säure und der Eindampfung, sowohl wie das Hineinfallen von Staub zu verhindern, bediente ich mich des in Taf. VII Fig. 1 abgebildeten, einfachen Apparates; *a* ist ein Ring von nicht zu dünnem Platinblech, der genau in den Tiegel hineinpafst; *b* eine Scheibe von demselben Metall, die etwas gröfser als die Oeffnung von *a*, und durch drei angenietete Platinstreifen in einiger Entfernung mit demselben verbunden ist. Der Tiegel pafst in ein rundes Loch, welches in einem Stück starker Pappe ausgeschnitten ist, welche wiederum auf einem aus Messingblech verfertigten doppelten Cylinder ruht. Der äufsere Cylinder ist ohne Boden, und dient dazu, die Hitze dem inneren regelmäfsig mitzuthellen: beide sind oben mit kleinen Absätzen versehen und der äufsere hat oben eine Reihe Oeffnungen, damit die Verbrennungsproducte entweichen können. Ueber das Ganze ist ein Becherglas *gg* mit abgesprengtem Boden umgestülpt, welches oben mit einem umgebogenen, an zwei entgegengesetzte Punkte des Glases geklebten Papier *p* bedeckt ist. Bei der Ausführung der Versuche wurde das Antimon zwischen Papier zerstoßen, und die kleinen Stücke, aber nicht das Pulver, in einem Agatmörser zu dem feinsten Pulver zerrieben, wurden in den zuvor gewogenen Tiegel hineingeschüttet. Dieser wurde mit seinem Ringe und dem gewöhnlichen, nach unten concaven Deckel, versehen und wieder gewogen. Darauf wurden zwei bis vier Kubikcentimeter von der »verdünnten« Säure zugethan, und der Tiegel gelinde erwärmt. Sobald ein Brausen wahrgenommen wurde, stellte ich, um die Einwirkung zu mäßigen, ihn in eine Schale, die kaltes destillirtes Wasser enthielt. Als die erste Einwirkung vorüber war, wurde mehr Säure zugesetzt, und der Tiegel, noch immer mit seinem Deckel versehen, ungefähr eine Stunde allmählich fast bis zum

Kochen in dem Messingcylinder erhitzt. Endlich wurde der Deckel abgenommen, das mit Papier bedeckte Becherglas übergestülpt und die Säure bei gelinder Hitze zur Trockniss abgeraucht. Ich setzte dann 5 Kubikcentimeter »starker« Säure zu, und dampfte abermals zur Trockniss ab. Hierbei bin ich von dem Grundsatz ausgegangen, das Antimon vollständig in Antimonsäure zu verwandeln. Denn es wäre doch immer *möglich*, daß aus salpetersaurem Antimonoxyd beim Glühen etwas Oxyd werden könnte. Als keine saure Dämpfe mehr entwichen, wurde der Deckel aufgelegt, und der Tiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge allmählich bis zum Dunkelrothglühen und endlich über einer Gebläselampe so stark wie möglich erhitzt. Nach dem Wägen wurde er noch ein Mal erhitzt und gewogen; aber nur bei der elften Bestimmung fand ein Gewichtsunterschied statt, und in diesem Fall hatten offenbar die Gase von der Flamme eine reducirende Einwirkung auf die antimonige Säure ausgeübt, denn die untere Fläche des Deckels war mit einem dunklen Anflug von reducirtem Metall, genau von der Größe der Oeffnung des Platinrings, bedeckt. Ich liefs alsdann einen Ring von Platin machen (rr Fig. 2 Taf. VII), worin der obere Theil des Tiegels genau paßte, und welcher wiederum in ein, in einem grofsem Stücke Eisenblech *ee* ausgeschnittenes Loch gesteckt wurde. Die kleine Platinscheibe *b* Fig. 1 diente dazu, den Inhalt des Tiegels noch weiter vor der Einwirkung der Flamme zu schützen.

Bei den Wägungen war ein constantes Messinggewicht von 50 Grm. in der einen Schale, und in der andern der Tiegel, der mit Gewichten in Gleichgewicht gebracht wurde. Diese Gewichte, die mir Hr. Mechanikus Staudinger in Giefsen für diese Arbeit verfertigt hatte, waren sämmtlich von Platin und auf das Genaueste ajustirt. Beim Wiegen darf der Tiegel nicht mit der Hand angefaßt werden, denn es entsteht dadurch ein scheinbarer Gewichtsverlust, der erst nach mehreren Minuten wieder ersetzt wird. Das Antimon, welches immer gleich vor den Ver-

such gepülvert wurde, ist auch im fein vertheilten Zustande unveränderlich an der Luft; es zieht weder Feuchtigkeit noch Sauerstoff an, wie ich mich dessen wiederholt versichert habe. Das antimonsaure Antimonoxyd im Gegentheil, obgleich wenig hygroskopisch im Vergleich mit den meisten Niederschlägen, die in der Analyse vorkommen, nimmt doch langsam an Gewicht zu, wenn es auch einer ziemlich trocknen Luft ausgesetzt wird.

Ich habe also den Tiegel nach dem Glühen über Chlorcalcium erkalten lassen, und dann mit einer Zange auf die Waageschale gestellt, wo die Luft durch kaustischen Kalk und Chlorcalcium möglichst trocken erhalten wurde. Nach ungefähr funfzehn Minuten hatte sich die dünne Schicht Feuchtigkeit an das Platin angesetzt, welches dieses so begierig anzieht und das Gewicht blieb in kleinen Zeiträumen beinahe constant. Dasselbe Verfahren wurde befolgt sowohl beim Wägen des leeren Tiegels, als des antimonsauren Antimonoxys; und obgleich es etwas Willkührliches ist, so sehe ich doch nicht ein, wie man das Gewicht anders bestimmen kann. Die Resultate sämmtlicher Versuche, die ich gemacht habe, sind in der folgenden Tafel gegeben.

No. der Analyse.		Antimon genomm.	Antimonsaures Antimonoxyd.	Procentische Zusammensetzung von Sb O ₃ .	Fehler.	Atomgewicht des Antimons.	Fehler.
2	a	1,7638	2,2251	79,268	+ 0,002	1529,4	+ 0,2
3	b	1,5909	2,0069	79,272	+ 0,006	1529,7	+ 0,5
4	a	3,064	3,866	79,255	- 0,011	1528,2	- 1,0
5	c	3,2896	4,1501	79,266	0	1529,2	0
7	d	1,7488	2,2066	79,253	- 0,013	1528,0	- 1,2
8	d	1,5186	1,9157	79,271	+ 0,005	1529,7	+ 0,5
9	d	3,133	3,9526	79,264	- 0,002	1529,0	- 0,2
12	b	1,50265	1,89585	79,260	- 0,006	1528,6	- 0,6
13	a	2,0759	2,61825	79,286	+ 0,020	1531,0	+ 1,8
14	e	1,7944	2,26355	79,274	+ 0,008	1529,9	+ 0,7
1	a	1,526	1,926	79,232		1526	
6	d	3,29635	4,15185	79,395		1541,3	
10	b	3,1461	3,9634	79,379		1539,8	
11	b	1,6683	{2,10395 2,10095				

Die erste Spalte zeigt die Ordnung, in welcher die Bestimmungen gemacht wurden. Die Buchstaben in der zweiten beziehen sich auf die verschiedenen Bereitungsarten von Antimon, die zu den Versuchen angewandt wurden: *a*, *b* und *c* sind die drei Proben, die ich zu Anfange dargestellt hatte; *d* entstand durch Umschmelzen von *c* mit antimonsaurem Antimonoxyd, und *e* durch Umschmelzen der Reste von *a*, *b* und *d* in Wasserstoffgas, wie schon früher erwähnt worden ist. Die vier letzten Bestimmungen habe ich nicht mit in die Berechnung des wahrscheinlichen Werthes des Atomgewichts hineingebracht, und ich glaube berechtigt zu seyn, dieselben aus folgenden Gründen zu verwerfen. Die erste war ein vorläufiger Versuch, der nicht den gleichen Grad von Präcision hatte wie die übrigen. Namentlich konnte das Gewicht des antimonsauren Antimonoxyd nicht genau bestimmt werden, indem ich vernachlässigt hatte, eine trocknende Substanz in das Waagegehäuse zu bringen. Bei dem sechsten und zehnten Versuche war der Tiegeldeckel nach dem Glühen mit einem deutlichen Anflug von Antimonoxyd bedeckt, welches wahrscheinlich daraus entstand, daß ein Theil des Antimons der Einwirkung der Säure entgangen war und beim Glühen sich auf Kosten des antimonsauren Antimonoxyds in Oxyd verwandelt hatte. Ueberhaupt glaubte ich genauere Resultate bekommen zu haben, als ich mit kleinen Quantitäten arbeitete. Des elften Versuches habe ich schon Erwähnung gethan; es ist dabei durch die Gase der Flamme Antimon reducirt und verflüchtigt worden. Werden die zehn übrigen Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so ergiebt sich als wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht die Zahl 1529,2, welche in diesem Fall mit dem arithmetischen Mittel 1529,27 fast genau übereinstimmt.

Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt 0,6, entsprechend einem Fehler von etwas weniger als 0,0003 Grm. in dem Falle, wo 3 Grm. zu der Bestimmung angewandt wurden; und die Präcision der Bestim-

mung des Atomgewichts ist ungefähr die siebenfache von den einzelnen Bestimmungen. Für die Zusammensetzung des antimonsauren Antimonoxys hat man

Sb 79,266

O₄ 20,734

Sb O₄ 100.

mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0065. Der mittlere Barometerstand bei den Beobachtungen war 751^{mm}, die mittlere Temperatur +5° C. Die Reduction auf den luftleeren Raum scheint mir aber, wo so kleine Quantitäten in Betracht kommen, ganz überflüssig zu seyn. Das Atomgewicht würde dadurch nur in der zweiten Decimalstelle geändert, welche, bis nicht unsere Verfahren einen höheren Grad von Genauigkeit erreichen, immer ungewiß bleiben muß. Das so bestimmte Atomgewicht hängt aber von der Annahme ab, daß das antimonsaure Antimonoxyd vier Atome Sauerstoff enthalte. Und obgleich die Versuche von Berzelius diese Zusammensetzung höchst wahrscheinlich gemacht haben, so schien es mir doch wünschenswerth, um jeden Zweifel zu beseitigen, dieselbe nicht aus der Zusammensetzung der Schwefelverbindung, sondern durch directe Analyse mit größerer Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe also reines Antimonoxyd mit Salpetersäure auf genau dieselbe Weise oxydirt, und als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Das Antimonoxyd ist außerordentlich schwer in reinem Zustande darzustellen. Fällt man es nämlich aus seinen Salzen mit einem festen oder flüchtigen Alkali, so enthält es immer etwas von dem Fällmittel, welches nicht durch Auswaschen entfernt werden kann. Dem Algarothpulver und schwefelsaurem Antimonoxyd entzieht Wasser die meiste, doch nicht die ganze Menge der Säure: und wenn man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron kocht, halten sie hartnäckig Spuren von diesem oder jenem zurück. Wenigstens das aus Algarothpulver so bereitete Oxyd hat mir immer beim Glühen mit Salmiak einen Rückstand hinterlassen, der mit Silbersolution eine deutliche Reaction auf Chlor gegeben hat. Auch durch Kochen mit Essigsäure ist man nicht im Stande, die letzten Spuren

von Alkali zu entziehen. Nur durch Sublimation des auf nassem Wege bereiteten alkalihaltigen Oxydes in einem Strom von Kohlensäure, ist es mir gelungen, das Oxyd rein darzustellen. Dazu leitete ich die aus einem selbstregulirenden, nach dem Princip des Döbereiner'schen Feuerzeugs construirten Apparate, strömende Kohlensäure, welche durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war, längere Zeit durch eine große Verbrennungsröhre, in welcher sich das Oxyd in einem Platinschiffchen befand. Die Röhre ging durch einen Cylinder von Blech, der oben mit einem kegelförmigen Schornstein versehen war, und wurde unten an der Stelle, wo das Schiffchen lag, von einer dreifachen Gasflamme erhitzt. Das Oxyd schmolz und sublimirte in schönen glänzenden Krystallen, die netzförmig quer durch die Röhre anschossen.

Das Oxyd in größerer Menge in einer Porcellanröhre über Kohlenfeuer darzustellen, gelang nicht so gut. Mit Jodkalium und Stärke geprüft, zeigten die Krystalle sich frei von einer höheren Oxydationsstufe. 1,52045 Grm. von diesen Krystallen verloren nichts an ihrem Gewicht bei einer Temperatur von 110° C., und gaben mit Salpetersäure oxydirt 1,60385 Grm. antimonisches Antimonoxyd; 100 SbO_4 enthalten also 94,8 SbO_3 . Wir haben aber gefunden, daß 79,266 Sb in 100 SbO_4 enthalten sind; darnach verhält sich der Sauerstoffgehalt des Antimonoxydes zu dem des antimonischen Antimonoxydes wie 15,534:20,734 oder wie 3:4,004. Dieser Versuch bestätigt also vollkommen die Zusammensetzung, die gewöhnlich diesen Oxyden beigelegt wird ¹⁾.

Diese in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Bunsen angefangene Untersuchung veranlaßt mich, hier die Gele-

- 1) Wvird aus dem obigen Versuche das Atomgewicht berechnet, so ergibt sich dafür die Zahl 1523; er ist aber offenbar nicht dazu geeignet, das Aequivalent mit Genauigkeit zu bestimmen. Denn um daraus die aus den andern Bestimmungen abgeleitete Zahl 1529,2 zu bekommen, müßte das erhaltene SbO_4 1,6036 Grm. betragen, welche von der wirklich gefundenen Zahl 1,60385 Grm. um eine Quantität abweicht, welche kleiner ist als der wahrscheinliche Fehler der früheren Bestimmungen.

genheit nicht vorübergehen zu lassen, demselben meinen besten Dank für seinen mir gütig ertheilten Rath auszusprechen, so wie ich auch nicht umhin kann zu erwähnen, daß ich ebenso Hrn. Sufsdorf, Prof. an der hiesigen Thierarzneischule, die Erlaubniß verdanke, in seinem Laboratorium die Arbeit vollenden zu dürfen.

Nachtrag.

Nachdem das obige schon geschrieben war, wurde folgender Versuch gemacht, um das zu den Bestimmungen angewandte Antimon in Bezug auf seine Reinheit weiter zu prüfen.

Das Metall wurde aus dem bei den früheren Versuchen erhaltenen SbO_4 durch Glühen mit reiner Kohle wieder gewonnen, und, nach Umschmelzen mit SbO_4 , in Königswasser gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, so daß sie mit vielem Wasser verdünnt werden konnte, und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Da die Weinsäure Spuren von Blei enthielt, wurde sie zuerst durch Auflösen in starkem Alkohol davon befreit. Das gut ausgewaschene Schwefelantimon wurde nach dem Trocknen in eine Kugelhöhre gebracht, mit Wasserstoffgas reducirt, und das Metallkorn dreimal abwechselnd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht und in Wasserstoffgas umgeschmolzen. Auf diese Weise erhielt ich über 3 Grm. Antimon, welches schwerlich mit irgend einem fremden Körper verunreinigt seyn konnte: 1,6723 Grm. davon gaben, mit Salpetersäure oxydirt, 2,1101 Grm. antimonsaures Antimonoxyd, von welcher letzteren Zahl noch 0,00025 Grm. als Mittel aus zwei Versuchen, für den von der Säure hinterlassenen Rückstand abzuziehen sind. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht die Zahl 1528,8, welche mit der früher gefundenen genügend übereinstimmt.

Dieser Versuch bestätigt also vollkommen die Zusammensetzung, welche diesen Oxyden gewöhnlich beigelegt wird.

Dresden, im Februar 1857.

VII. Ueber Svanbergit und Beudantit; von H. Dauber.

Svanbergit¹⁾.

Durchscheinende bis durchsichtige scharf ausgebildete Krystalle von der Farbe der brasilischen Topase, deren Form ein würfelförmiges stumpfes Rhomboëder $r=100$ in Combination mit dem zweiten schärferen $4r=3\bar{1}\bar{1}$ und anderen nicht sicher zu trennenden aber stets nur untergeordnet auftretenden Rhomboëdern derselben Ordnung zwischen r und $4r$. Nach der Endfläche sind die Krystalle deutlich spaltbar.

Messungen an 28 Kanten gaben den Polkantenwinkel rr' schwankend $88^{\circ} 34'$ und $90^{\circ} 10'$ im Mittel $=89^{\circ} 24'$ und der wahrscheinliche Fehler dieses Resultats ist nach einem in der Folge zu erörternden Princip $2\frac{1}{2}'$. Schließt man 5 Beobachtungen aus, welche unverhältnißmäßig große Abweichungen zeigen, so bleiben 23 Werthe zwischen den Grenzen $89^{\circ} 6'$ und $89^{\circ} 43'$, aus welchen

$rr' = 89^{\circ} 25'$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $1\frac{1}{2}'$ gefunden wird. Der Combinationskantenwinkel $100.3\bar{1}\bar{1}$ würde danach $=25^{\circ} 30'$ seyn. Die Beobachtung ergab aber in 9 Fällen Werthe zwischen $25^{\circ} 13'$ und $26^{\circ} 34'$, deren Mittel $=25^{\circ} 47'$.

Beudantit²⁾.

Dieses zuerst zu Horrhausen gefundene und von Lévy beschriebene Mineral ist kürzlich auch auf der Grube »schöne Aussicht« zu Montabaur im Nassauischen vorgekommen. Noch schönere Krystalle entdeckte Hr. Dr. Krantz

1) Vergl. Leonh. und Bronn Jahrb. 1855. 564.

2) Vergl. Kennigott, Uebers. d. Result. mineral. Forsch. 1850 und 51. Leonh. und Bronn Jahrb. 1855. 839. Dufrénoy, *Traité de min.* II. 542.

auf einer im letzten Sommer unternommenen Reise durch Irland zu Glandore County (Cork). Alle sind indess nur höchst selten zu Messungen tauglich und zeigen auch dann noch bedeutende Unterschiede. Ich fand den Winkel 100.001 (d. i. wie immer die Neigung der Normalen dieser Flächen)

an Krystallen	schwankend zwischen	im Mittel =
von Horrhausen	$87^{\circ} 44$ und $89^{\circ} 0'$	$88^{\circ} 12'$ I.
von Glandore Co.	$87 47$ „ $89 33$	$88 42$ II.
von Montabaur	$87 35$ „ $89 53$	$88 51$ III.

I. durch 4, II. durch 20, III. durch 16 Messungen an verschiedenen Kanten. Das arithmetische Mittel der Resultate aller 40 Messungen würde seyn

$88^{\circ} 42'$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $4\frac{1}{2}'$.

Leider fand sich keine Gelegenheit zu controlirenden Winkelbestimmungen, denn die Flächen des Hauptrhomboëders sind in der Nähe der Mittelkanten stets gekrümmt, wie auch Lévy bemerkt, und die sonst noch vorkommenden Flächen pflegen noch unvollkommener ausgebildet zu seyn.

Aufser dem Hauptrhomboëder beobachtete ich das erste schärfere $2r' = \bar{1}11$ und die Combinationen $100.111 - 100.\bar{1}11 - 100.111.\bar{1}11 - 100.755.\bar{3}22$. Die spitzen Rhomboëder $2r'$, welche zu Montabaur besonders häufig sind, lassen sich ziemlich leicht nach der Endfläche spalten. Bei den würfelähnlichen gelang mir dieses nicht.

Aus Allem erkennt man eine große Annäherung an die krystallographischen Verhältnisse des Svanbergits, welche Beachtung verdient, weil die Resultate der bisherigen unvollkommenen chemischen Analysen ebenfalls gewisse Analogien bieten.

VIII. Ueber die Zusammensetzung des Beudantits,
von C. Rammelsberg.

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Angaben Dauber's besitzt der Beudantit die von Lévy angegebene Form, ein Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel von $91^{\circ} 18'$, welches mehrfach für einen Würfel gehalten, das Mineral selbst aber für Würfelerz erklärt wurde.

Percy fand in dem Beudantit von Horrhausen in zwei Versuchen:

	a.	b.
Schwefelsäure	12,31	12,35
Phosphorsäure	1,46	—
Arseniksäure	9,68	13,60
Bleioxyd	24,47	29,52
Eisenoxyd	42,46	37,65
Wasser	8,49	8,49
	<hr/> 98,87	<hr/> 101,61.

Von Hrn. Dr. Krantz erhielt ich etwas Beudantit von Cork in Irland, dessen kleine grüne Rhomboëder, theilweise mit einem rostfarbigen Ueberzuge bedeckt, gleich denen von Horrhausen auf einem braunschwarzen traubigen Brauneisenstein oder vielmehr Eisensinter aufsitzen. So interessant ihre nähere Untersuchung seyn würde, weil sie ohne Zweifel ein eigenthümliches Doppelsalz bilden, so lassen sie sich doch von ihrer Unterlage nicht ganz sondern, und geben deshalb nicht sehr übereinstimmende Resultate. Auch ist ihre Analyse nicht ohne Schwierigkeiten, da sie (Percy's Angabe entgegen) von Chlorwasserstoffsäuren nur schwer, von Salpetersäure fast gar nicht angegriffen werden, und die Menge des Materials überhaupt sehr gering ist. Auch von Kalilauge wird das Pulver nicht vollständig zersetzt, und das Aufschließen mit kohlen-saurem Natron in der Hitze macht die Bestimmung des Bleis unsicher.

Beim Erhitzen an der Luft giebt der Beudantit saures Wasser, sonst aber nichts Flüchtiges, und wird roth. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, riecht aber nach schwefeliger Säure und giebt auf Kohle einen gelblichen Beschlag; mit den Flüssen reagirt er auf Eisen und etwas Kupfer; mit Soda reducirt, liefert er eine schwarze Schlacke, einen gelben Beschlag und Bleikörner nebst Eisenflittern.

Kocht man das Pulver mit Wasser, so löst sich nichts auf, namentlich wird keine Schwefelsäure ausgezogen. Salpetersäure verhält sich ebenso. Chlorwasserstoffsäure greift beim Kochen das Pulver langsam an, die rothgelbe Auflösung enthält Schwefelsäure und Bleioxyd, und setzt beim Erkalten Chlorblei ab.

Kochende Kalilauge färbt das Pulver braunroth, löst aber kein Bleioxyd, wohl aber Phosphorsäure auf, wie ihr Verhalten zu Silbersalzen, Talkerdesalzen und molybdänsaurem Ammoniak beweist.

Das spec. Gew. der möglichst reinen Bruchstücke fand sich = 4,295.

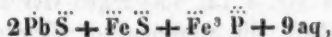
Die Resultate verschiedener Versuche sind:

	1.	2.	3.	4.
Schwefelsäure	12,40	12,32	13,55	13,96
Phosphorsäure		8,00	9,73	8,21
Arseniksäure		0,21	0,37	0,10
Bleioxyd		20,35	22,98	} 27,57
Kupferoxyd			2,45	
Eisenoxyd		38,11	40,42	40,96
Wasser	9,77			(9,30)
				100.

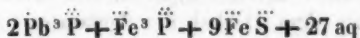
Das Mittel von 3 und 4 ist:

		Sauerstoff.
Schwefelsäure	13,76	8,26
Phosphorsäure	8,97	5,02
Arseniksäure	0,24	0,08
Bleioxyd	24,05	1,72
Kupferoxyd	2,45	0,49
Eisenoxyd	40,69	12,21
Wasser	9,77	8,68
	99,93.	

Wenn sich die Sauerstoffmengen $= 9:5:2:12:9$ verhielten, so würde der Beudantit aus $4\ddot{\text{Fe}} + 2\dot{\text{Pb}} + 3\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{P}} + 9\text{H}$ bestehen, und jedenfalls eine sehr eigenthümliche Doppelverbindung seyn, die man



oder



schreiben könnte.

Percy's Analyse α nähert sich den obigen so ziemlich, nur ist Arsensäure überwiegend. Ich habe jedoch auch aus dieser Varietät (von Horrhausen) durch qualitative Versuche nur Phosphorsäure mit Spuren von Arsensäure erhalten.

Wenn nun auch über die wahre Zusammensetzung des Beudantits noch Zweifel bleiben, die sich erst mit Hülfe hinreichender Mengen reinen Materials beseitigen lassen werden, so ist doch so viel gewiss, daß das Mineral eine eigenthümliche und neue Verbindung, nicht aber, wie Percy glaubt, ein Gemenge, etwa aus Bleivitriol und Würfelerz, ist.

IX. *Akustischer Wellen-Apparat;* *von O. Schulze,*

Orgelbauer zu Paulinenzell in Thüringen.

Der Apparat ist nach dem Princip der bekannten Wheatstone'schen oder Plücker-Fessel'schen Lichtwellenmaschine construirt und ist insofern eine Ergänzung derselben, als er die den Schallschwingungen eigenthümlichen Erscheinungen mit gleicher Vollständigkeit zu veranschaulichen sucht, wie jene es für die Lichtschwingungen thun. Originell ist ihm die Darstellung der longitudinalen Schwin-

gungen neben den transversalen und die Nachbildung der stehenden Wellen.

Die äußere Einrichtung des Apparates und seine Handhabung ist folgende: Aus dem die Mechanik einschließenden Kasten (*kk* Fig. 4 Taf. VII) ragen vier Reihen Stahlnadeln mit weissen, die schwingenden Elemente repräsentirenden Köpfchen heraus, zwei an der einen Längsseite und zwei über dem Deckel des Apparates. Die beiden seitlichen Reihen und die vordern über dem Deckel dienen zur Versinnlichung der transversalen Schwingungen. Zur anschaulichen Erklärung der Interferenz-Erscheinungen ist nämlich der schwingende Körper immer dreifach dargestellt, durch die beiden seitlichen Reihen in seinen imaginären, interferirenden, durch die dritte obere Reihe in seiner wirklichen Interferenz-Schwingungsbewegung. Die Köpfchen der vierten, obern, hintern Reihe ahmen die longitudinalen Schwingungen nach und bewegen sich immer entsprechend denen der dritten Reihe, so daß die analogen transversalen und longitudinalen Wellenformen immer gleichzeitig neben einander übersehen und so mit einander verglichen und durch einander erklärt werden können. Durch einen zwischen gestellten Schirm kann man übrigens das eine System gegen das andere verdecken.

Die schwingende Bewegung der eben beschriebenen Extremitäten des Apparates werden durch Verschieben wellenförmig (nach einer Sinusoide) ausgeschnittener Wellenleisten veranlaßt, nur einer oder in der Regel zweier. Diese Wellenleisten werden auf zwei anderen, parallel liegenden, in Nuthen verschiebbaren Stücken befestigt, welche auf der einen Seite durch ein mit Klemmschrauben versehenes Querstück so miteinander verbunden werden können, daß sie sich nur in gleicher Richtung verschieben lassen, oder zwischen welche auf der andern Seite ein gezahntes Rad eingesetzt wird (die Stücke sind mit Zahnstangen versehen), worauf die Stücke mit den Wellenleisten sich in entgegengesetzter Richtung verschieben — zur Darstellung der stehenden Wellen. — Dem Apparate ist eine Anzahl Wellen-

leisten, einfache und zusammengesetzte Wellen vorstellend, beigegeben.

Nach einer andern Construction des Apparates, zu welcher Hr. Prof. Lissajous in Paris bei Gelegenheit der dortigen Ausstellung 1855 (auf welcher das Erstlings-Exemplar des Apparates figurirte, auch beiläufig die silberne Medaille davon trug) die Veranlassung gab, wurden statt der zu verschiebenden Wellenleisten Wellenschrauben Fig. 5 Taf. VII angewandt, die um ihre Längsaxe (*ll*) gedreht werden. Die Schrauben sind aus einzelnen Scheiben zusammengesetzt, deren Querschnitt so construirt ist, daß auf die Radien des Abscissenkreises die Ordinaten der verlangten Sinusoide aufgetragen sind ($y = R + a \sin nx$). Durch drei gezahnte Räder am Kopfe des Apparates, von welchen zwei mitnehmende Stifte in die Wellenschrauben schicken, das dritte, mit einer Kurbel versehene, in die beiden ersten eingreifende, als Handhabe dient, können die Schrauben in gleicher oder — nach Umsetzung der gezahnten Räder, so daß das Kurbelrad nur das eine der erstgenannten und dieses das zweite mitnimmt — in entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Die Construction ist viel schwieriger und kostbarer als die vorher beschriebene, hat aber den großen Vorzug, daß die bei ihr erzeugte Wellenbewegung eine continuirliche, immer in derselben Richtung sich fortsetzende ist, während bei den Wellenleisten die Richtung wechselt, sowie man sie hin- oder zurückschiebt.

Die Versuche, welche man mit dem Apparate anstellen kann, sind übrigens bei beiden Constructionen die nämlichen und zwar kann man ihn brauchen zur Demonstration:

- 1) Der Entstehung und Fortpflanzung einer einfachen Welle;
- 2) der Interferenz zweier einfacher Wellen — bei gleichen oder ungleichen Wellenlängen — ohne Gang-Unterschied oder mit beliebigem Gang-Unterschied;
- 3) der Interferenz einer zusammengesetzten Welle (aus zwei oder mehr einfachen) mit einer einfachen oder wieder einer zusammengesetzten Welle;

- 4) der Interferenz einer einfachen Welle mit ihrer Reflexwelle; Bildung der stehenden einfachen Wellen, der Schwingungsknoten, u. s. w.
- 5) der Interferenz einer zusammengesetzten Welle mit ihrer Reflexwelle; — stehende zusammengesetzte Wellen mit festen und beweglichen Schwingungsknoten zur Erklärung der Aliquot-Töne.

Die Interferenzwellen werden immer in der Fortpflanzung begriffen, dargestellt; zugleich übersieht man, wie bemerkt, die zur Interferenz kommenden primären Wellen. Sehr schön ist unter Andern der Versuch der Interferenz zweier einfachen Wellen von gleicher Wellenlänge bei einem Gang-Unterschiede von $\frac{1}{4}$ Welle. Während man durch die beiden seitlichen Nadelreihen die zwei gleichen Wellen sich fortpflanzen sieht, aber so, daß je zwei übereinander liegende Köpfchen immer nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, bleiben die Köpfchen der beiden Nadelreihen über dem Deckel in vollständiger Ruhe. Bei einem Gang-Unterschied von $\frac{1}{4}$ Welle hat die transversale Interferenzwelle eine Höhe, welche der halben Summe der Höhen der beiden primären gleich kommt, und der Wellenberg der Interferenzwelle liegt in der Mitte zwischen den Wellenbergen der letztere. Wenn gar kein Gang-Unterschied stattfindet, so erreicht die Interferenzwelle die ganze Summe der Höhen der primären, und alle drei Wellen liegen ganz parallel übereinander. Die Verdünnungen und Verdichtungen der longitudinalen Wellen sind im letzteren Falle noch einmal so auffallend als im vorhergehenden. Es sey hier übrigens bemerkt, daß die Verdünnungen und Verdichtungen der longitudinalen Wellen nicht, wie man gewöhnlich sagt, den Wellenbergen und Wellenthälern entsprechen, sondern daß sie vielmehr immer den Nullpunkten dieser gegenüberliegen, so daß man also besser sagt: die Verdünnungen und Verdichtungen entsprechen der aufsteigenden und absteigenden Welle, von deren Steilheit ihre Intensität abhängt.

Bei der Interferenz zweier Wellen von ungleicher Wel-

lenlänge ist in der Construction der Wellenleisten resp. Wellenschrauben darauf Bedacht genommen, daß sie Tönen von gleicher Intensität entsprechen, d. h. daß die Höhen der transversalen Wellen sich zu einander verhalten wie ihre Längen. Das letzte folgt aus einer einfachen Betrachtung, wenn man annimmt, daß die Intensität zweier Töne gleich ist, wenn die schwingenden Theilchen gleiche Endgeschwindigkeiten erreichen. Der Apparat macht auf dieses Gesetz auch durch die longitudinalen Wellen aufmerksam, indem sich zeigt, daß die Verdünnungen und Verdichtungen zweier Wellen von ungleichen Wellenlängen nur gleich ausfallen, wenn die Höhen der transversalen sich, wie angeführt, verhalten. Durch diese Interferenz-Versuche sollen eigentlich die Combinationstöne erklärt werden; man ist aber nicht im Stande, aus den Darstellungen des Apparates die wirklich beobachteten Erscheinungen herauszulesen. Man bekommt eine periodische Folge steilerer und flacherer transversaler Wellen, stärkerer und schwächerer Verdünnungen und Verdichtungen, aber in solchen Intervallen, daß sie weder den primären Tönen, noch den in der Natur beobachteten Combinationstönen entsprechen. Insofern sind die Darstellungen des Apparates indess gerade in Uebereinstimmung mit der von Hr. Helmholtz neulich aufgestellten Theorie der Combinationstöne, indem sie zeigen, daß aus den unmittelbaren Eindrücken der zusammengesetzten Wellen auf das Ohr die Combinationstöne nicht abgeleitet werden können, daß vielmehr eine Zerlegung derselben in eine Reihe einfacherer Impulse angenommen werden muß; die positiven Ergebnisse der Untersuchungen des Hrn. Helmholtz sind freilich zu complicirt, als daß sie auf mechanischem Wege versinnlicht werden könnten. Der Apparat zeigt dagegen — was auch von Hrn. Helmholtz angedeutet wurde — daß unendlich viele Fälle der Interferenz zweier Wellen von ungleicher Wellenlänge möglich sind, von welchen jeder eine andere Interferenzwelle liefert, gewissermaßen entsprechend den verschiedenen Interferenzwellen aus zwei gleichen Wel-

len bei Position eines verschiedenen Gang-Unterschiedes. Haben wir nämlich beispielsweise zwei Wellen, deren Längen sich verhalten wie 3:2, so treffen alle zwei Wellenlängen der einen und alle drei Wellenlängen der andern nur einmal in gleichen Schwingungsphasen zusammen. Diese übereinstimmende Phase kann aber eine ganz beliebige seyn zwischen dem Hin- und Hergange einer Schwingung, und mit jeder Aenderung entsteht eine andere Interferenzwelle. Aendert sich die übereinstimmende Phase gerade um $\frac{1}{2}$ Welle, treffen z. B. in den beiden primären Wellen einmal die Nullpunkte der je zweiten und dritten aufsteigenden, ein anderes Mal dagegen die Nullpunkte der je zweiten und dritten absteigenden Welle zusammen, so ist in den hierausfolgenden Interferenzwellen Alles umgekehrt oder wie + und - zu einander; wo in der einen eine aufsteigende Welle war, ist in der andern eine absteigende, wo eine Verdünnung war, ist eine Verdichtung. Zu jeder aus zwei einfachen Wellen ungleicher Wellenlänge möglichen Interferenzwelle giebt es eine Gegen-Interferenzwelle, die die Umkehr jener ist.

Wenn man zwei Interferenzwellen, die Gegenwellen zu einander sind, im Apparate wieder combinirt und zur Interferenz bringt, so heben sie sich in einem bestimmten Falle auf, wie zwei gleiche einfache Wellen bei einem Gang-Unterschiede von $\frac{1}{2}$ Welle: in der That ist es auch derselbe Vorgang, nur für zwei Mal zwei gleiche einfache Wellen zugleich erfolgend. Zwei Gegen-Interferenzwellen oder auch zwei gleiche Interferenzwellen können aber auch so combinirt werden, daß nur für eine der sie constituirenden einfachen ein Gang-Unterschied von $\frac{1}{2}$ Welle hergestellt ist: dann hebt diese sich auf und als Resultat der Interferenz bleibt die andere einfache Welle übrig. Dahingestellt, ob diesen Versuchen natürliche Vorgänge entsprechen, kann man sich derselben bedienen, um zu zeigen, daß die angewandten Wellenleisten, resp. Wellenschrauben, die man noch zu später zu erwähnenden Versuchen über die Entstehung der stehenden Wellen braucht,

wirklich aus zwei bestimmten einfachen Wellen construirt sind. Wenn man zwei, verschiedenen primären Wellen angehörende Interferenzwellen combinirt, so erhält man zusammengesetzte Wellen, die der Interferenz von drei, vier oder mehr einfachen Tönen entsprechen, z. B. denen des Dreiklangles.

Nach Einsetzung des gezahnten Rades zwischen die Zahnstangen der beiden verschiebbaren Stücke, resp. nach Umsetzung der gezahnten Räder des Schrauben-Apparates in der Eingangs erwähnten Weise, zeigen die Köpfchen der seitlichen Reihen die eine die fortschreitende, die andere die reflectirte Welle, aus deren Interferenz die stehende transversale und stehende longitudinale Welle über dem Deckel des Apparates auftreten. Bei Anwendung von zwei gleichen einfachen Wellen erhält man die stehende einfache Welle; bei Anwendung von zwei gleichen zusammengesetzten Wellen die stehende zusammengesetzte Welle. Bei der ersteren sind die Schwingungsknoten feste, bei der letztern erkennt man, wie der zwischen zwei Knoten schwingende Theil durch neue Schwingungsknoten sich weiter theilt und um die letztere noch besonders schwingt; die neuen Schwingungsknoten sind aber keine festen, sondern schwingen selbst auf der Hauptwelle mit.

Diefs sind die Versuche, welche sich mit dem Apparat anstellen lassen, und die denselben, wie ich glaube, zu einem instructiven Hülfsmittel des Unterrichtes in der akustischen Wellenlehre machen. Die innere Construction ist einfach und so eingerichtet, dafs man in wenigen Minuten den ganzen Apparat auseinandernehmen und wieder zusammensetzen kann. Die Apparate werden verfertigt bei Johann Fr. Schulze & Söhne, Orgelbauer in Paulinenzelle in Thüringen. Preis 60 bis 100 Thlr., einfachere Apparate für Schulen 40 Thlr.

X. Ueber die Ursache des Kupferniederschlags auf die Thonzelle der Daniell'schen Kette, und über dessen Verhütung; von Francis Place.

Es ist eine bekannte Sache, daß bei anhaltendem Gebrauche Daniell'scher Ketten die dem Kupfer zugewandte Seite der Thonzelle sich mit compactem, metallischem Kupfer bekleidet. Man findet bei genauerer Betrachtung, daß an den bekleideten Stellen die Thonzelle gänzlich durchwachsen ist, und hierauf beruhen zwei wesentliche Uebelstände, welche durch diese Bekleidung hervorgerufen werden: erstlich wird die Thonzelle an den betreffenden Stellen brüchig, was so weit geht, daß deren unterer Theil von der Durchwucherung abgedrängt wird und abfällt; zweitens wird durch die durchwuchernden metallischen Fäden eine leitende Brücke vom Zinke zum Kupfer gebaut, welche (sobald eine besonders vorragende Spitze der Bekleidung den Kupfercylinder berührt) als eine so gute Nebenschließung wirkt, daß die verlangte Wirkung des Elementes im gegebenen Schließungsbogen dagegen, so gut wie gänzlich, verschwindet. Im letztgenannten Falle findet natürlich ein ununterbrochener höchst bedeutender Zinkverbrauch statt, dem man nur durch schleunige Entfernung der schadhaften Thonzelle begegnen kann; und um so gefährlicher ist derselbe Fall, als er oft eintritt, ohne daß man eine Ahnung davon hat. Will man dann in einigen Tagen die gedachte Kette benutzen, so findet man daran Wirkungslosigkeit und den angerichteten Schaden. — Nachdem mir die beiden beschriebenen Uebelstände so oft begegnet waren, daß ich deren Ursache genügend erkannt hatte, sah ich die unbedingte Nothwendigkeit ein, den Kupferniederschlag zu verhüten. — Während ich mich gelegentlich bei Chemikern, Physikern, Telegraphen-Beamten etc. erkundigte, ob man ein Mittel hiezu kenne, hörte ich öfters die seltsame Meinung: der Niederschlag müsse

seyn, er bilde — gleich dem Hauptniederschlag auf den Kupfercylinder — einen wesentlichen Theil zur Erhaltung der Constanz der Kette, ihn verhüten heiße den Strom schwächen. Es überraschte mich, wie ungemein verbreitet diese Meinung ist, und da ich bei dieser Gelegenheit ersah, daß man das von mir gewünschte Mittel *nicht* kenne, so dürfte vielleicht das Folgende dem einen oder dem anderen theilweise neu seyn.

- 1) Die Kupferbekleidung der Thonzelle ist *nicht* ein Theil des die Polarisation verhütenden Kupferniederschlages, denn während das Voltameter 1862 Kubikcentimeter Knallgas entbindet (1 Grm. Wasser zersetzt) nimmt das Gewicht des Kupfercylinders um die vollen äquivalenten 3,518 Grm. zu, mag dabei auf die Thonzelle wenig oder viel (0 bis sogar 20 Grm.) Kupfer abgelagert seyn.
- 2) Die Kupferbekleidung ist auch kein sekundäres Stromproduct, denn man kann Tage lang einen kräftigen Strom erhalten, ohne daß sich eine sichtbare Spur von ihr zeigt, während man andererseits an ungeschlossenen und nie geschlossen gewesenen Ketten in einigen Tagen 10 bis 30 Grm. Bekleidung erhalten kann. — Die in Rede stehende Bekleidung hat also mit der galvanischen Thätigkeit der Kette überhaupt gar nicht das Geringste zu schaffen.
- 3) Füllt man die Kette auf die übliche Art mit den Flüssigkeiten, stellt aber die Kupfer und Zinkcylinder nicht hinein, so bleibt die Bekleidung aus, sie entsteht also nicht durch eine Thätigkeit beider Flüssigkeiten auf einander; sie bleibt ferner aus, wenn man auch den Kupfercylinder einsetzt, sie tritt aber nach einigen Tagen ein, wenn man den Zinkblock einstellt, dieser ist also wesentlich erforderlich.
- 4) Stellt man einen wohl amalgamirten Zinkblock in verdünnte Schwefelsäure von der gewöhnlichen Concentration (5 bis 20 Proc. nach Gewicht), so ist der chemische Angriff wohl sehr verringert, aber niemals ver-

nichtet. Bekanntlich löst sich ein Gemenge von Zink und Blei, Zink und Eisen, Mangan, Kadmium etc. nicht auf, sondern nur das Zink wird als Zinkvitriol gelöst, während die beigemengten Stoffe, Eisen, Blei, Mangan, Kadmium etc. metallisch zu Boden fallen. Nun ist das im Handel vorkommende und zu galvanischen Erregungen angewandte Zink stets mehr oder weniger mit diesen Stoffen, namentlich Eisen, verunreinigt. In Folge hievon bekleidet sich bald das in der Säure stehende Zink mit einer grauen losen Schicht, die wir vorläufig als »Zinkschlamm« bezeichnen wollen, und die eben aus den genannten metallischen Stoffen besteht.

- 5) Hat sich der Zinkschlamm reichlicher angehäuft, so sinkt er zu Boden, so daß der Zinkblock öfters mehr als 1 Centimeter tief in ihm steht. — Auch kommt es durch schräge Stellung oder Bewegung des Zinkblockes bald dahin, daß größere oder geringere Quantitäten Zinkschlamm an der Wand der Thonzelle hängen bleiben.
- 6) Die Wand der Thonzelle ist nach längerer Zusammenstellung der Kette stets von Kupfervitriollösung durchzogen. An der Wand der Thonzelle (*Tz*) Fig. 10 Taf. VII hänge nun in der Säure (*S*) eine Quantität Zinkschlamm, so wird dieser auf die bekannte Art (gerade wie ein in Kupfervitriol getauchter Eisendraht) auf der Thonzellenseite Kupfer reduciren. Die so gebildete Kupferschicht (*l*) berührt direct den metallischen Zinkschlamm (*Z*), letzterer steht in verdünnter Schwefelsäure, erstere in Kupfervitriollösung (von der die Wand durchzogen ist), man hat ein kleines Daniell'sches Element in schönster Form, die constanten und ziemlich kräftigen Ströme (in der Figur durch kreisrunde Pfeile angegeben) verdicken in der bekannten Art die Kupferschicht, die auf diese Art, in Fäden den Gängen in der Thonwand folgend, diese durchwächst, um sich außen frei und massenhaft auszubreiten.

- 7) Demgemäfs beginnt die Durchwachsung stets an der dem Zinke zugewandten Seite, wie man sich leicht überzeugt, wenn man sie unterbricht, noch ehe sie vollendet ist.
- 8) Die Nothwendigkeit des Zinkes (3) verwandelt sich mithin in die Nothwendigkeit des Zinkschlammes. In der That, als ich die Flüssigkeiten in gewohnter Weise einfüllte, beide Metalle fortliels, und in die Säure etwas früher gebildeten Zinkschlamm that, denselben auch an den Wänden in regelmäfsigen Figuren vertheilte, hatte ich schon 10 Stunden später den Kupferbeschlag ganz entsprechend an der Außenseite der Zelle.
- 9) Zu einer vollständigen Erklärung der Bekleidung sind also folgende zwei Bedingungen nothwendig und ausreichend:
- A) Anhaften von Zinkschlamm an der Wand der Thonzelle.
 - B) Durchzogenseyn der Thonzelle durch Kupfervi-
triollösung.
- 10) Verhindert man eine dieser Bedingungen, so verhindert man auch die Bekleidung. Die *Bildung* des Zinkschlammes kann wohl nicht leicht auf eine praktisch brauchbare Art umgangen werden, allein das *Anhaften* läst sich recht wohl vermeiden. Mein erstes Geschäft mit einer neuen Thonzelle ist, dafs ich sie über der Spirituslampe erwärme, 1 Grm. Wachs in ihr schmelze und dieses durch passendes Neigen und Schwanken über den Boden und etwa 5 Millimeter hoch an den Wänden ausbreite; hier ist die Lieblingsstelle der Bekleidung. Alles Auftragen von Firnis ist nicht so gut (dieser Ueberzug hat stets Risse, durch welche die Durchwucherung hindurchsetzt; Wachs aber dringt in alle Gänge und bewirkt eine wahrhafte Verstopfung derselben), jedenfalls aber gänzlich zwecklos, wenn es von *aussen* erfolgt. Sodann sehe man darauf,

dafs die untere Fläche des Zinkblockes¹⁾ eben und senkrecht auf dessen Axe sey, so dafs er frei und gerade mitten in der Zelle feststehe. Den entstehenden Zinkschlamm nehme ich alle 2 bis 3 Tage mit einer Blechkratze (B) Fig. 11 Taf. VII ab, die ein 15 Cent. langes, unten 1 Cent. weit rechtwinklich gebogenes Eisenblech ist. Man verwendet dabei Sorgfalt darauf, nicht an die Thonzelle zu streichen. Der wenige niederfallende Schlamm wird vom Wachse unschädlich gemacht.

Führt man dies mit Sorgfalt und Sauberkeit aus, so ist die erste Bedingung (9A) vermieden, und die Bekleidung bleibt aus.

- 11) Obgleich die Verhinderung dieser Einen Bedingung vollständig genügt, so ist es doch leicht, auch der Bedingung (B) etwas entgegenzuwirken. Giefst man rasch nach einander Säure und Kupfervitriollösung in die Kette, so ist das sehr unvorteilhaft. Die Säure durchdringt wegen ihrer bedeutenderen Zähheit nur langsam die Zelle, das mittlerweile eingegossene Kupfervitriol kommt ihr weit rascher entgegen, und fast die ganze Wand ist mit letzterem durchzogen. Ich giefse die Säure 4 bis 5 Stunden vor der Kupfervitriollösung ein, dann ist die ganze Wand von Säure durchzogen. Hierdurch ist der Lösung der Eintritt schon sehr erschwert, wozu noch die bekannte Ueberführung (vergl. dies. Ann. Bd. 99, S. 177 ff., wo auch das Nähere über die ebenerwähnte Zähheit zu finden ist) tritt, so dafs bei stetem Gebrauch der Kette alle Eindringungs-Versuche der Lösung zurückgeschlagen werden. Hierin liegt auch der Grund, dafs gerade

1) Mit grossem Vortheile bediene ich mich, statt der lästigen Hohleylinder, massiver Zinkblöcke Fig. 12 Taf. VII, die bei 10 Cent. Höhe und 200 Quadratcent. Fläche ein Gewicht von 700 Grm. haben. Die Amalgamation dauert wenige Sekunden. Alle zur Daniell'schen Kette gehörigen Stücke, diese Blöcke und vortreffliche Thonzellen, liefert mir der hiesige Mechaniker, Hr. Meissner, sehr gut.

bei geöffneter Kette die Bekleidung häufiger und schneller eintritt, als bei geschlossener. Man begreift ferner den Vortheil bei *sehr* lange andauerndem Gebrauche der Kette, dann und wann eine neue Thonzelle einzusetzen und die alte (nun doch durchgezogene) auszuspülen; überhaupt ist das Ausspülen nöthig und noch wirksamer ist tagelanges Stehenlassen der Zelle voll Brunnenwasser, das man so oft durch reines ersetzt, als es blau-grün und trübe wird.

- 12) Seit zwei Monaten hat sich bei dieser Vorsicht (10, 11) noch keine Spur einer Bekleidung wieder bei mir gebildet, obschon ich 1 bis 4 Elemente stets in Thätigkeit habe, und die Kupfercylinder seitdem wenigstens 40 bis 50 Grm. schwerer geworden sind. Ich hätte in der Zeit früher mindestens ebenso viel Kupfer auf die Zellen bekommen, was ein nutzloser Verbrauch von nahezu $\frac{1}{2}$ Pfund Kupfervitriol wäre, und sicher 5 bis 6 Zellen zerstört hätte.

Sollte einem Physiker, oder irgend Jemandem, der — gleich mir — die Daniell'sche Kette der starken Grove'schen oder Bunsen'schen weit vorzieht, dieser Aufsatz nur ein Zehntheil so willkommen seyn, als er mir es vor Jahresfrist gewesen wäre, so würde mir dieß die lebhafteste Freude bereiten.

Berlin den 19. Februar 1857.

XI. Ueber den mittleren Barometerstand in verschiedenen Breiten; von F. Vettin.

Läßt man in einem Glaskasten mit Rauch gemischte Luft circuliren, so fällt sogleich eine Erscheinung, auf die ich schon früher¹⁾ aufmerksam gemacht habe, in die Augen, daß nämlich die Luft, nachdem sie aufgestiegen, von der

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 99.

Deckplatte abprallend sich zuerst abwärts bewegt und darauf allmählig aufsteigt bis dahin, wo sie herabsinkt, dann, nachdem sie herabgesunken von der Bodenplatte abprallend, aufsteigt und schräg abwärts ihren Weg fortsetzt, bis zu der Gegend, wo sie sich wieder erhebt, um von Neuem ihre Circulation zu beginnen.

Bläst man Rauch in den Kasten, wartet so lange, bis derselbe sich auf die Bodenplatte gelagert, und bewirkt darauf eine Circulation, so bemerkt man, dafs, während dieselbe schon im Gange ist, der ausserhalb der beschriebenen Bahn auf den Boden befindliche Rauch bei *a* und *c* Fig. 6 Taf. VII anfangs noch ruhig in seiner Lage verbleibt und erst nach Verlauf einiger Zeit anfängt sich in Bewegung zu setzen um so eher, je näher er an der Bahn gelegen. Die Luft unterhalb dieser Bahn wird also gleichsam nur als träge Masse mit fort gezogen. Die Gegend der grössten Erhebung des unteren Stromes liegt bei diesem Versuch nahe der Gegend, wo die Luft herabsinkt (bei *a* Fig. 6).

Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man statt des parallelepipedischen Kastens einen Kasten nimmt mit dreieckiger Grundfläche; bewirkt man in einem solchen die Circulation so, dafs der aufsteigende Luftstrom am breiten Ende entsteht, so gelangt der obere Strom aus grösseren Räumen in immer kleinere, und der untere aus kleinen in grössere, wie diefs bei der Circulation zwischen Aequator und Pol stattfindet.

Hiebei zeigt sich nun, dafs sehr bald, nachdem die Luft aufgestiegen, ein Theil derselben, der dem unteren Strom zunächst gelegen, auf der Oberfläche des letzteren wieder zurückläuft, und in dem Maasse wie der obere Strom in dem sich verengenden Raum fortschreitet, sinken an seiner unteren Seite immer neue Theile Luft herab, um auf der Oberfläche des unteren Stromes zurückzufliefsen; so geht es fort bis zum schmalen Ende des Kastens, wo alsdann der letzte Rest der oberen Strömung bis auf die Bodenplatte herabsinkt, etwa so, wie diefs in Fig. 7 Taf. VII

dargestellt ist. Die horizontale Bewegung der Luft ist mithin da, wo der Kasten enger wird, nicht merklich geschwinder, als da, wo er weiter ist. Die Gegend der höchsten Erhebung des unteren Stromes, rückt hierbei weiter vom Ende der Circulation ab, etwa bis zur Mitte derselben (*a* Fig. 7 Taf. VII), indem das steile Aufsteigen der zuletzt herabsinkenden Lufttheilchen verhindert wird durch die vorher herabfallenden; die Erhebung wird daher überhaupt eine geringere.

Durch diesen Versuch gewinnt man eine Anschauung von der Art, wie die Luft zwischen den weiten Aequatorial- und engen Polar-Gegenden circulirt; ein Theil der am Aequator aufsteigenden Luft wird bald nach seinem in die Höhe Steigen, nachdem er nur eine kurze Strecke polwärts zurückgelegt, wieder zum Aequator zurückfließen, und in dem Maafse, wie die Aequatorialluft bei ihrem Vorschreiten zum Pol in engere Räume gelangt, werden an ihrer unteren Seite Luftmassen herabsinken, um auf der Oberfläche des Polarstromes zum Aequator zurückzukehren, bis endlich der Rest des Aequatorialstromes in der Nähe des Poles, auf die Erdoberfläche herabsinkend, den grössten Kreislauf vollbringt. Dabei werden sich die herabgesunkenen Luftmassen, wie dieß der Versuch im Kleinen zeigt, durch Reflexion von der Erdoberfläche während ihres weiteren Vordringens gegen den Aequator zu etwas erheben und nachdem sie etwa gegen die Mitte der Circulation hin die grösste Höhe erreicht, abwärts fließend denselben erreichen, um daselbst durch die Wärme genöthigt wiederum aufzusteigen. Die Gränze der beiden übereinander wogenden Luftmeere bildet hiernach keine der Erdoberfläche parallele oder gegen sie gleichmäfsig geneigte Fläche, sondern vom Pol an gerechnet senkt sie sich zuerst (von *c* nach *b* Fig. 8) steigt darauf an, erreicht in mittleren Breiten die grösste Höhe (bei *a* Fig. 3) und senkt sich von da ab wiederum bis zum Aequator (nach *d* Fig. 8).

In derselben Weise nun, wie das Auf- und Abwogen

der Gränzfläche zwischen dem oberen und unteren Luftmeere ein Steigen und Fallen des Barometers hervorbringt¹⁾, wird auch der mittlere Barometerstand da, wo die Gränzfläche höher gelegen, ein höherer, wo sie sich der Erdoberfläche nähert, ein tieferer seyn; derselbe muß also vom Pol nach dem Aequator zu anfangs abnehmen, darauf wachsen, etwa in mittleren Breiten ein Maximum erreichen und von da ab bis zum Aequator wiederum geringer werden.

Es kam darauf an, hiemit die bereits vorhandenen zahlreichen Beobachtungen mittlerer auf 0° und Meeresniveau reducirter Barometerstände in verschiedenen Breiten zu vergleichen. Ich habe hierzu die Angaben in Gehler's physikalischem Wörterbuch, Leipzig, Bd. VI, S. 1939, benutzt.

Das Mittel der mittleren Barometerstände für die Gegend innerhalb der ersten 10 Grade nördlicher Breite beträgt hiernach 336^{'''},3 (vier Beobachtungsorte in der Nähe des Aequators und in Christianborg).

Für die Gegend zwischen dem 10. und 20. Grade nördlicher Breite 336^{'''},6 (Beobachtungsorte: Cumana, Guayra, Madras, Puhna, St. Thomas).

Zwischen 20° und 30° nördlicher Breite 337^{'''},7 (Beobachtungsorte: Macao, Calcutta, Havanna, Bancorah, Gran Canaria, Teneriffa).

Zwischen 30° und 40° nördlicher Breite gleich 337^{'''},9 (Beobachtungsorte: Cairo, Mississippi, Madeira, Tripolis, Malta, Palermo, Cagliari).

Zwischen 40° und 50° = 338,0^{''} (Beobachtungsorte: Neapel, Oleron, Marseille, Nizza, Florenz, Avignon, Bologna, Cheissac, Padua, Fort Vancouver, Triest, Rochelle, Lussón, Olonne, Nantes, Brest, Strasburg, St. Malo, Paris, Mannheim, Dieppe.)

Zwischen 50° und 60° = 336^{'''},6 (Beobachtungsorte: Brüssel, Middelburg, London, Delfft, P. Paulshafen, Manchester, Altona, Bützow, Stralsund, Kendal, Danzig, Kesswick, Königsberg, Apenrade, Kopenhagen, Colinton House,

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 100.

Canaan Cottage, Edinburg, Clunie, Kinfauns-Castle, Sitka, Spydberg, Stockholm, Christiania, Petersburg).

Zwischen 60° und $70^{\circ} = 324''{,}5$ (Beobachtungsorte: Frederikshaab, Reikiavig, Gothaab, Eyafjord, Winterinsel, Godhavn, Igloolik, Felix Harbour).

Zwischen 70° und $80^{\circ} = 336''{,}0$ (Beobachtungsorte: Sibirien, Upernavik, Fort Bowen, Melville Insel, Spitzbergen).

Die angeführten Werthe in Fig. 9 Taf. VII graphisch verzeichnet, ergeben, dafs der mittlere Barometerstand vom Pol an bis zur Gegend zwischen 60° und 70° nördlicher Breite abnimmt, darauf wieder wächst, zwischen 40° und 50° das Maximum erreicht und demnächst bis zum Aequator hin wieder abnimmt; sie bestätigen demnach das oben Gesagte und lassen einen Vorgang im Grofsen erkennen, von dem das erwähnte Experiment im Kleinen eine deutliche Anschauung gewährt.

XII. Ueber einige elektrische Erscheinungen in den Vereinigten Staaten; von E. Loomis¹⁾,

Professor in New-York.

Luftelektricität ist in den Vereinigten Staaten in sehr reichem Maafse vorhanden, und bewirkt oft merkwürdigere Erscheinungen als in dem grössten Theile von Europa, besonders in England und Deutschland, vorkommen. Diese Erscheinungen sind nicht auf eine einzelne Jahreszeit beschränkt, sondern haben nur im Sommer eine andere Gestalt als im Winter.

1) Dieser Aufsatz wurde mir von dem Hrn. Verfasser, der sich längere Zeit in Berlin aufhielt, in deutscher Sprache übergeben; einen kürzeren über denselben Gegenstand veröffentlichte er früher in Silliman's Journ. Ser. II, Bd. X, S. 321.

Im Sommer zeigt sich die freie Elektricität hauptsächlich bei Gewittern unter der Form von Blitzen, und diese Erscheinungen gehören oft zu den erhabensten und auffallendsten, welche irgendwo in der Welt gesehen werden.

Die Telegraphendrähte sind sehr empfindlich gegen ein nahendes Gewitter; oft werden sie durch die Wirkung eines Gewitters elektrisch, welches so entfernt ist, daß weder Donner gehört, noch Blitz gesehen wird. Unter solchen Umständen bin ich oft in einer Telegraphenstube gewesen und habe meinen eigenen Körper in die Kette gebracht, indem ich mit der einen Hand einen Telegraphendraht ergriff und mit der andern einen Draht, der mit der Erde verbunden war. Häufig bekommt man einen stechenden Stofs in den Armen und bisweilen durch die Brust. Der Stofs ist scharf und schmerzhaft, auch wenn man, bei gegenseitiger sehr großer Näherung der beiden Drähte, kaum den kleinsten Funken aus ihnen erhalten kann. Wenn die elektrische Wolke nahe ist, sind solche Versuche gefährlich. Wenn während des Vorübergangs eines Gewitters der telegraphische Apparat dauernd in Verbindung mit den langen Leitungsdrähten bleibt, werden die dünnen Drähte der Elektromagnete fast immer geschmolzen und die Magnete dadurch unbrauchbar gemacht. Zuweilen kommt in den Telegraphenstuben eine Explosion vor, welche dicke Drähte schmilzt und das Leben der Anwesenden in Gefahr bringt¹⁾.

Ein schwacher Strom atmosphärischer Elektricität in den Telegraphendrähten hat dieselbe Wirkung wie der Strom einer galvanischen Batterie; er macht einen Punkt im Telegraphen-Register. Wenn in der Nähe der Telegraphenlinie ein Gewitter stattfindet, kommen diese Punkte häufig vor und da sie zwischen den Punkten der Telegraphisten auftreten, machen sie das Schreiben undeutlich, oft unleserlich. In der Regel werden dadurch die Telegraphisten genöthigt ihre Arbeit abubrechen.

1) Aehnliche Erfahrungen, so wie einige der folgenden, sind bekanntlich auch mehrfach bei uns in Europa gemacht. P.

Das Nordlicht wird auch im Sommer oft in den Vereinigten Staaten gesehen, aber wegen der langen Dämmerung erscheint es im Sommer selten mit dem Glanz wie im Winter.

In den Vereinigten Staaten kommen Gewitter im Winter sehr selten vor; doch sind sie auch in dieser Jahreszeit nicht ganz unbekannt. Mitten im Winter erhebt sich zuweilen, nach einer Reihe außerordentlich warmer Tage, plötzlich ein starker Wind aus Westen, begleitet von einem Regengufs, während dessen man mehre Blitzstrahlen mit Donner bemerkt. Auf einen solchen Regengufs folgt immer ein starkes und plötzliches Sinken der Temperatur.

Während aber im Winter elektrische Ausbrüche in Gestalt von Blitzen selten vorkommen, werden andere elektrische Erscheinungen, hervorgebracht durch das Auftreten von freier Elektricität auf beinahe allen frei stehenden und gut isolirten Körpern, fast täglich wahrgenommen. Diese freie Elektricität ist besonders bemerkenswerth an den Kleidern und Haaren des menschlichen Körpers. Während der kalten Wintermonate zeigt sich das menschliche Haar in der Regel elektrisch, besonders wenn es mit einem engen Kamm gekämmt wird. Dabei sieht man oft die kleinen Haare sich aufrichten, und je länger man sie glatt zu kämmen sucht, desto widerspenstiger erweisen sie sich. Wenn man ihnen einen Finger nähert, wenden sie sich diesem zu, wie eine Locke trocknen Haares, die mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine verbunden ist. In solchen Fällen giebt es nur ein Hülfsmittel; man mufs die Haare ganz nafs machen, dann bleiben sie ruhig in ihrer Lage.

Während derselben Jahreszeit werden alle wollenen Kleider sehr mit freier Elektricität beladen. Besonders findet man, dafs die Beinkleider, meistens nahe bei den Füfsen, schwebende Staubtheilchen, Härchen u. s. w. anziehen, und es ist unmöglich sie durch Bürsten zu reinigen. Je länger man bürstet, desto mehr bedecken sich die Kleider mit Staub und Haaren; nur ein nasser Schwamm ver-

mag sie zu reinigen. Des Nachts, wenn man seine Beinkleider ablegt, hört man ein deutliches Knistern, und in einem dunklen Zimmer sieht man eine Reihe Blitze. Wenn man mit den Fingern über seine Beinkleider hinwegstreift, besonders nahe an den Bodentheilen, hört man ein wiederholtes Knistern, begleitet mit Lichtblitzen. Noch lauter hört man das Knistern und noch glänzender sind die Lichtblitze beim Ausziehen einer flanellenen Unterhose. Ebenso laut und von noch längerer Dauer ist das Knistern, wenn man eine Decke von seinem Bette nimmt, sie mit der linken Hand schwebend hält und nun die Finger der rechten Hand an ihr herabzieht; die Finger scheinen von einer Lichthülle umgeben zu seyn und die Blitze können sich mehrmals wiederholen.

Auch Thiere entgehen dem allgemeinen elektrischen Einflusse nicht. Wenn man in einer kalten frostigen Nacht mit der Hand über den Rücken einer Katze streicht, hört man ein deutliches Knistern, während die Katze unverkennbare Anzeigen von übler Laune äußert, und sich gegen dieses Experimentiren mit ihr sträubt. Reitet man bei Nacht in einem Schneesturm, so sieht man zuweilen die Spitzen der Ohren seines Pferdes wie mit einer schwachen Flamme besetzt.

Im Sommer sind die erwähnten Erscheinungen entweder ganz un wahrnehmbar, oder nur von Zeit zu Zeit und in geringem Grade; aber während des Winters wird das Nordlicht oft in den Vereinigten Staaten gesehen, und es erlangt häufig einen Glanz, wie er in wenigen Gegenden der Welt übertroffen wird.

Noch merkwürdigere elektrische Erscheinungen beobachtet man während der Winterkälte in den Häusern, deren Zimmer mit dicken Teppichen ausgelegt sind und immer stark geheizt werden. Geht man auf einem solchen Teppich mit einer rutschenden Bewegung und nähert dann einen Knöchel einem metallischen Leiter, z. B. dem Griff einer Thür, so bemerkt man einen elektrischen Funken und ein unbedeutendes Knistern. Wenn man ein oder zwei

Mal schnell hin- und hergeht, wird der Funke vielleicht drei Viertel Zoll lang, ist sehr glänzend und von einem bedeutenden Knistern begleitet. Diefs Phänomen gehört nicht ausschließlich einem einzelnen Hause oder einer besonderen Art von Teppich an, sondern kann während der kalten Monate in fast jedem Hause von New-York wahrgenommen werden, wo es einen wollenen Teppich giebt, und wo die Zimmer gut geheizt werden und trocken sind. In einigen Häusern sind diese Erscheinungen so wunderbar, daß diejenigen, welche sie nie gesehen haben, sie ganz unglaublich finden würden.

Vor einigen Wintern gab mir eine Freundin Nachricht von einigen Erscheinungen, welche sie im Hause der Frau C. in New-York gesehen hatte. Die Beschreibung klang so wunderbar, daß ich dachte, sie müßte sehr übertrieben seyn; ich wurde dadurch bewogen, der Frau C. einen Besuch abzustatten, und sie zu bitten, mich mit einer Probe ihrer elektrischen Kraft zu erfreuen, wozu sie sich auch sogleich bereit erklärte. Wir saßen im Sprechzimmer, welches mit einem dicken Sammetteppich ausgelegt, und durch einen Kronleuchter von der Decke herab durch Gas beleuchtet war. Frau C. erhob sich von ihrem Stuhle, machte einen oder zwei kurze Schritte vorwärts und darauf einen kleinen Sprung gegen den Kronleuchter, welcher so lange ihre Füße den Teppich berührten, nicht von ihr erreichbar war. Sobald ihre Finger dem Metall sich näherten, sah ich einen glänzenden Funken und hörte einen Knall, welcher die Aufmerksamkeit eines Jeden erregt haben würde, der etwa zufällig in dem vom Sprechzimmer durch eine zugemachte Thür getrennten Vorsaal befindlich gewesen wäre. Der Funke war glänzender als der, welchen man von einem stark geriebenen Elektrophor erhält, aber seine Länge war nicht so groß. Wenige Schritte auf dem Teppich reichten hin, die elektrische Ladung zu erneuen; und der Funke erschien so oft als Frau C. einen metallischen Gegenstand berührte z. B. die Thürklinke oder den Goldrahmen eines Spiegels.

Die vorhin empfangene Nachricht schien mir nun nicht mehr unglaublich, da ich die meisten Angaben durch eigene Beobachtung bestätigt sah. Wenn Frau C. sich einer der Sprechröhren näherte, um ihre Dienerschaft Befehle zu ertheilen, bekam sie mehrmals einen unangenehmen Stofs auf den Mund; sie war hiedurch sehr lange von der Elektricität belästigt worden, bis sie gelernt hatte, die Röhre zuvor mit der Hand anzufassen. Wenn sie aus dem Sprechzimmer in das andere ging, bekam sie jedesmal einen unangenehmen Stofs in den Fuß, wenn sie zufällig auf die Messingplatte trat, welche der Flügelthür als Träger diente. Wenn Jemand in das Zimmer trat und der Frau C. die Hand gab, bekam er einen leicht bemerklichen und etwas unangenehmen Stofs. Wenn eine Dame sie zu küssen versuchte, empfing sie von ihren Lippen einen Funken. Als ihr Töchterchen die Thürklinke ergriff, bekam sie einen so starken Stofs, daß sie vor Schrecken fortlief. Größere Kinder machten sich oft ein Vergnügen daraus, auf dem Teppich zu rutschen und dann mit den Fingern einander Funken zu geben.

Das angeführte Beispiel ist das merkwürdigste, welches ich selbst gesehen; allein ich habe von mehreren anderen Häusern New-York's gehört, die beinah eben so elektrisch zu seyn scheinen; die meisten dieser Erscheinungen sind auch so allgemein in New-York, daß sie nicht mehr in Erstaunen setzen. Die solchergestalt erregte Elektricität zeigt die gewöhnlichen Phänomene der Anziehung und Abstofsung und besitzt die Fähigkeit, brennbare Stoffe zu entzünden. Springt man einige Male mit einer rutschenden Bewegung auf einem Teppich, und nähert dann einen seiner Knöchel einem offenen Gasbrenner, so kann man das Gas anzünden. Dieser Versuch mißglückt gewöhnlich, wenn der Brenner nicht warm ist; hat aber das Gas schon vorher aus dem Brenner gebrannt und hat man die Flamme ausgelöscht, so wird das Gas leicht wieder angezündet, so wie man mittelst des Fingers einen Funken aus dem warmen Brenner zieht.

Nach einer sorgfältigen Prüfung mehrerer solcher Beispiele bin ich zu dem Schlufs gelangt, dafs die Elektrizität durch die Reibung der Schuhe der Hausbewohner gegen die Teppiche erregt wird. Klare Versuche haben mir auch bestätigt, dafs durch Reiben von Leder gegen Wollezeug Elektrizität entwickelt wird. Bei diesen Versuchen stand ich auf einem Isolirschmel und rieb ein Stück Leder stark gegen ein Stück Teppich, welches auf einem Tisch vor mir ausgebreitet war. Als ich das Leder dem Knopfe eines Goldblatt-Elektroskops näherte, wurden die Goldblättchen zu starker Divergenz gebracht. Die Elektrizität des Leders war die negative.

Es mufs also bei rutschendem Gehen auf einem Teppich nothwendigerweise Elektrizität erregt werden; aber es mag wunderbar erscheinen, dafs dabei so viel Elektrizität erregt wird, als zu einem glänzenden Funken nöthig ist. Um den grössten Erfolg zu erhalten, ist eine Vereinigung mehrerer günstigen Umstände erforderlich. Der Teppich oder wenigstens seine Oberfläche mufs ganz wollen und von dichtem Gewebe seyn. Aus eigenen Versuchen schliesse ich, dafs dichte Sammetteppiche zu diesem Zweck am dienlichsten sind. Zwei Lagen von „*Ingrain*“ Teppichzeug leisten sehr gute Dienste. Ein Stück Droguet über einen Ingrain-Teppich ausgebreitet, giebt eine Menge Elektrizität. Eine gröfsere Dicke hat natürlich die Wirkung, das Isolationsvermögen des Teppichs zu erhöhen. Der Teppich sowohl, wie der Fußboden des Zimmers, mufs sehr trocken seyn, damit die entwickelte Elektrizität nicht abgeleitet werde. Diese Umstände treten gewöhnlich nur im Winter ein und in Zimmern, welche gut geheizt werden. Die merkwürdigsten Beispiele, von denen ich in New-York gehört habe, sind in festen, gut gebauten, mit Luftheizung versehenen Häusern vorgekommen. Die Oefen dazu stehen im Keller und werden vom Herbst bis zum Frühling un- ausgesetzt mit Glanzkohle geheizt. Von ihnen aus wird die erwärmte Luft durch Röhren, die etwa einen Quadratfuß im Querschnitt halten und in den Wänden angebracht

sind, in alle Zimmer geleitet, in welchen man sie zu haben wünscht. In einem solchen Hause wird das Holz während des Winters sehr trocken, so daß alle Möbeln einschrumpfen und springen ¹⁾. Am reichlichsten ist die Elektricität während sehr kalter Tage; an warmen Tagen findet man nur schwache Spuren von ihr. Auch der Reiber, d. h. der Schuh, muß, wie der Teppich, sehr trocken seyn, und die Reibung zwischen beiden muß ziemlich stark seyn. Durch ein- oder zweimaliges Springen auf dem Teppich mit rutschender Bewegung wird man stark geladen, so daß, wenn man einen seiner Knöchel einem metallischen Körper nähert, besonders wenn dieser gut mit der Erde verbunden ist, ein glänzender Funke erscheint. In beinahe jedem Zimmer, welches mit einem dicken, wollenen Teppich versehen, und immer ziemlich warm und trocken ist, kann auf diese Weise im Winter ein Funke erhalten werden; und wo die Isolatiön recht vollkommen ist, erhält man einen Funken, so oft man auf dem Teppich geht. Man könnte glauben, beim Gehen auf dem Teppich fände zwischen Schuh und Teppich nur eine geringe Reibung statt; allein man muß erwägen, daß die Reibung mit grofser Kraft geschieht, indem der Schuh mit der ganzen Last des Körpers auf den Teppich drückt, daß also eine kleine rutschende Bewegung der Füße eine grofse Wirkung ausüben kann.

- 1) Diesem Uebelstande der Luftheizung sucht man bekanntlich bei uns dadurch abzuhelfen, daß man die erhitze Luft über Gefäße voll Wasser hinwegstreichen läßt. P.

XIII. Ueber eine krystallinische Substanz aus der Rinde von *Fraxinus excelsior*, welche eine blaue Fluorescenz erzeugt;
vom Fürsten Salm-Horstmar.

Als ich im vorigen Jahrgang dieser Annalen über die Fluorescenz eines flüssigen Präparates aus dem Decoct der Eschenrinde Einiges mittheilte, war es mir noch nicht gelungen, die bedingende Substanz in Krystallen darzustellen. Es gelang mir später, weshalb ich das Verfahren und die Eigenschaften dieser Substanz hier mittheile.

Das Decoct der im Frühjahr zur Blüthezeit des Baumes abgelösten und an der Luft getrockneten Rinde, wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt und dieser Niederschlag ausgepresst, in Wasser eingührt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und dieses gelbe Filtrat, nachdem der Schwefelgeruch bei gelinder Wärme entfernt war, im Wasserbad eingedampft bis zu dünner Syrupsstärke, dann in eine Temperatur von 12° bis 14° gestellt. Nach 24 Stunden wird die Masse zu einem Brei von Krystallnadeln, der auf ein Filter gebracht mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, bis die Krystalle nicht nur von der braunen Mutterlauge befreit sind, sondern bis das Wasser auch ohne Spuren der zuletzt erscheinenden weissen Trübung¹⁾ abtropft, worauf noch mit etwas Weingeist nachgewaschen wird, um einen Rückhalt des Trübungsstoffes zu entfernen. — Die ausgepresste Krystallmasse bildet nun einen weissen glänzenden Filz mit schwach gelbem Stich.

- 1) Die weisse Trübung rührt her von einem flüssigen Körper, der in kaltem Wasser unauflöslich ist, schwerer ist als Wasser, sauer reagirt und an der Luft ohne Wasserbedeckung sich rasch in ein festes Harz verwandelt. Dieser Trübungsstoff ist in Weingeist leicht löslich. Er bildet auch die Trübung im Decoct.

Ich gebe nun die Beschreibung der Eigenschaften dieser Substanz, wenn sie durch Umkrystallisiren gereinigt ist, und werde sie hierbei Fraxin nennen.

Es krystallisirt in feinen vierseitigen Prismen, die als Nadeln büschelförmige Gruppen bilden. Auf dem Filter gesammelt und getrocknet, erscheinen sie glänzend weifs mit schwefelgelbem Stich.

Der Geschmack ist schwach bitter, nachher adstringirend, obgleich im *nicht* umkrystallisirten Zustand der bittere Geschmack fehlt, wenn die rohen Krystalle genau nach obiger Angabe gewaschen sind. Werden die Krystalle aber nicht mit Wasser, sondern blofs mit Weingeist von der Mutterlauge gereinigt, so haben sie gleich den bitteren Geschmack.

Es hat keinen Geruch.

Kaltes Wasser löst Fraxin sehr schwer, denn bei 14° löst es nur ein Tausendtheil. Heifses Wasser löst es leicht, mit gelber Farbe, wenn die Auflösung concentrirt ist. Die concentrirte warme Lösung reagirt sauer. Wird diese Lösung stark verdünnt, so erscheint eine hell blaue Fluorescenz im Tageslicht, besonders wenn das Wasser Spuren von Ammoniak oder Alkali enthält, so wie eine schwefelgelbe Fluorescenz im blauen Licht eines Kästchens von Kobaltglas. Die Fluorescenz verschwindet durch Säure und erscheint wieder durch Zusatz von Alkalien.

Alkalien und alkalische Erden, auch als kohlensaure Salze, färben die Auflösung lebhaft schwefelgelb. Wird Ammoniak in die Nähe der Krystalle gebracht, so färben sie sich augenblicklich lebhaft citronengelb, welche Farbe aber in reiner Luft grofsen Theils wieder verschwindet. Daher wird Fraxin in Stubenluft bald gelb bei mangelhaftem Verschluss.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Fraxins erst grün, worauf bald ein *citronengelber* Niederschlag folgt. Dieser Niederschlag wird später krystallinisch und ist in Weingeist mit gelber Farbe leicht auflöslich.

Eisenvitriol, Bleizucker und Bleiessig fällen die wässrige Fraxinlösung *nicht*; die beiden letzteren färben die

Auflösung gelb. Wird sie aber in eine ammoniakalische Auflösung von Bleizucker getropft, so entsteht sogleich Trübung und ein voluminöser schwefelgelber Niederschlag. Wird eine nicht zu schwache wässerige Auflösung von Fraxin mit Bleioxyd digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb und beim Erkalten scheidet sich eine *Bleiverbindung* von schwefelgelber Farbe aus, bestehend aus krystallinischen kleinen Kügelchen. — Auflösungen von Brechweinstein, Leim, essigsauerm Kupfer, geben keine Trübung in Fraxinlösung.

In kaltem Weingeist ist Fraxin wenig löslich, aber mehr löslich als in kaltem Wasser. Warmer Weingeist löst es ziemlich leicht, und diese Lösung zeigt gleichfalls die beiden Fluorescenzen, wie die wässerige Lösung. In Aether ist es nicht auflöslich.

Thierkohle absorbirt das Fraxin vollständig aus seiner geistigen Lösung, wenn man diese durch eine mit Thierkohle gefüllte Glasröhre fließen läßt.

Es färbt Schwefelsäurehydrat schwefelgelb. Es schmilzt bei schwachem Erhitzen in einem Probirglase zu einer durchsichtigen gelben, beim Erkalten festen Masse, die nicht krystallinisch ist. Hält man das Probirglas schräg und steigert die Hitze etwas bei abgesperrter Luft, so bilden sich weiße Nebel mit Geruch nach gebranntem Zucker, und diese Nebel beschlagen das Glas mit Tröpfchen, die beim Erkalten Gruppen von Krystallnadeln bilden, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind, und diese Lösung wird durch Ammoniak gelb und zeigt die beiden Fluorescenzen wie Fraxin. Steigert man nun die Hitze bis ein kohligter Rückstand bleibt, so bildet sich ein braungelber Beschlag am Glase, in welchem Beschlag sich erst bei dessen Befechten mit Wasser, bald eine Menge sternförmige kleine Krystalle zeigen, die sich leicht in Weingeist lösen, in Wasser aber nicht auflöslich zu seyn scheinen.

Das Fraxin liefert, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, Spaltungsproducte, von denen das krystallisirte auf folgende Weise erhalten wird. Löst man nämlich Fraxin

in verdünnter Schwefelsäure so auf, daß auf ein Theil Säure sieben Theile Wasser, dem Volumen nach, und auf das Gewicht des Wassers 12 Proc. Fraxin kommen, und erwärmt die Auflösung im offenen Platintiegel im Wasserbade so lange als erforderlich wäre um Aesculin in Aesculetin zu verwandeln, so wird kein festes Spaltungsproduct erhalten; — setzt man die Erwärmung im Wasserbade aber so lange fort bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das erste braune Pünktchen zeigt, und stellt es nun kalt, so bildet sich das krystallisirte Spaltungsproduct. Hat man zu lange erhitzt, so werden die Krystalle von einem braunen Zersetzungsproducte fest umhüllt. Man thut daher besser, die Operation früher, etwa nach 14 Minuten, zu unterbrechen, wo dann die Krystalle ganz rein, aber erst nach einigen Tagen bei kühler Temperatur erscheinen. Die Krystalle lassen sich durch Abheben mit kaltem Wasser waschen.

Die Elementaranalyse des Fraxins will Prof. Fr. Rochleder die Güte haben zu übernehmen.

Der Jahreszeit wegen muß ich noch bemerken, daß sich auch in dem Decoct dieser Rinde von derselben Jahreszeit, die oben bezeichnet ist, nach Entfernung der Niederschläge von Bleizucker und Bleiessig, der von Rochleder darin gefundene und analysirte Mannit, neben sehr vorwaltendem Zucker, findet.

Ich kann aber nicht unterlassen noch auf einen andern in dieser Rinde sich findenden Körper — mit *blutrother* Fluorescenz — aufmerksam zu machen. Ich fand ihn durch Ausziehen der trocknen Rinde vom vorigen Frühjahr mit kaltem Weingeist, indem ich diesen Extract bei 35° im Becherglas einengte bis auf ein Viertel, wo mir die blutrothe Fluorescenz auffiel, als ich das Glas über der Flamme einer Lampe betrachtete. Die Rinde muß aber wenigstens zwölf Stunden mit dem Weingeist gestanden haben. — Durch Zusatz von kaltem Wasser zu dem eingengten Extract scheidet sich dieser Körper als höchst kleine flüssige Kügelchen aus, indem sie eine weißse Emulsion geben, und diese

Kügelchen vereinigen sich am Boden des Gefäßes zu einer gelben Flüssigkeit, die sauer reagirt, und sich in Berührung mit der Luft rasch in ein gelbes, durchsichtiges, festes Harz verwandelt. Dieser flüssige Körper löst sich aber in warmem Wasser auf, so wie in Aether, wenn man ihn, mit wenig Wasser bedeckt, mit Aether schüttelt, wo er den Aether lebhaft gelb färbt. Dieser Körper scheint nahe verwandt mit dem Körper zu seyn, welcher die oben in der Anmerkung erwähnte Trübung in dem Decoct dieser Rinde verursacht, wo ihm aber sowohl die rothe Fluorescenz, als auch die Eigenschaft, den Aether gelb zu färben, fehlt.

Es ist interessant die blutrothe Fluorescenz des gelben flüssigen Körpers gleichzeitig mit der blauen des Fraxins und doch getrennt zu sehen in dem alkoholischen Extract dieser trocknen Rinde, wenn man nämlich die Strahlen der Sonne als Lichtkegel mit dem Brennglas durch dieses Extract fallen läßt. Die blaue Fluorescenz erscheint dann nahe am Eintritt der Strahlen in die Flüssigkeit, die rothe hingegen tief in die Flüssigkeit eindringend. In der gelben Auflösung des Körpers in Aether erscheint der blutrothe Lichtkegel *allein*, weil Fraxin in Aether unauflöslich ist.

Coesfeld, Februar 1857.

XIV. Ueber den Beudantit und seine Modificationen; von F. Sandberger.

Unter dem Namen Beudantit beschrieb Levy vor längerer Zeit ein in rhomboëdrischen Combinationen von schwarzer Farbe am Ausgehenden des Ganges der Grube Louise zu Horhausen in Rheinpreussen (nicht, wie herkömmlich in den meisten Handbüchern steht, Nassau) vorkommendes Mineral, bei welchem er ein Rhomboëder durch Messung zu $86^{\circ} 30'$ bestimmte, dessen Flächen aber nicht voll-

kommen eben waren. Die rhomboëdrische Combination $R. - R. OR$, deren Vorkommen ich später begründen werde, mit einem Polkantenwinkel von $R = 91^\circ 18'$ ist regulären Combinationen $\infty O \infty . O$ so ähnlich, daß das Mineral lange Zeit für regulär und zwar für Würfelerz gegolten hat, wiewohl die Annahme des Tetraëders nur durch das Uebersehen eines Theils der öfter sehr kleinen, fast verschwindenden Abstumpfungen der Ecken des Hauptrhomboëders durch sein Gegenrhomboëder erklärlich wird.

Gelegentlich der Beschreibung des Carminspaths ¹⁾ von gleichem Fundorte (diese Annalen Bd. LXXX, S. 390 ff.) erwähnte auch ich des Beudantit's als Würfelerz, da ich die allgemein herrschende Ansicht nicht weiter zu prüfen für nöthig gehalten hatte.

Erst die Entdeckung einer in Krystallform, Farbe und Glanz mit dem Minerale von Horhausen völlig übereinkommenden Varietät zu Dernbach bei Montabaur in Nassau im Jahre 1852, welche bei meinen Versuchen keine Spur von Arsen, dagegen Bleioxyd, Eisenoxyd und Phosphorsäure, sowie Schwefelsäure und Wasser ergab, veranlaßte mich, auch die Untersuchung des Minerals von Horhausen wieder aufzunehmen, wozu das Material in dem früher unter meiner Leitung stehenden naturhistorischen Museum zu Wiesbaden sich vorfand und mir mit zuvorkommendster Bereitwilligkeit mitgetheilt wurde. Von dem Dernbacher Minerale hatte Hr. Director Grandjean zu Hachenburg die Gefälligkeit, mir eine größere Quantität zu übergeben, durch welche eine Erweiterung meiner Untersuchung möglich wurde.

Inzwischen hatte Percy (*Philosoph. Magaz.* XXXVII, p. 161 sq.) Analysen der Varietät von Horhausen veröffentlicht, welche die von mir gefundenen Bestandtheile bestätigten, jedoch offenbar mit sehr unreiner Substanz gemacht wurden. Er fand nämlich:

- 1) Ueber dieses Mineral hoffe ich demnächst weitere Untersuchungen mittheilen zu können.

	As	P	S	Fe	Pb	H
I.	9,68	1,46	12,31	42,46	24,47	8,49
II.	13,60	nicht best.	12,35	37,65	29,52	8,49

Aus diesen Analysen müßte man nothwendig auf ein variables Gemenge schliessen und doch ist die Substanz ausgezeichnet scharf krystallisirt und ohne jedes Merkmal, welches auf eine bereits begonnene Zersetzung hindeutet. Kenngott hat (Uebersicht d. Resultate mineralog. Forschungen für 1855, S. 21) zuerst auch spitze Rhomboëder in Combination mit OR am Beudantit bemerkt: er führt an, daß ihre Flächen horizontal gereift sind und bestätigt das Bleioxyd als wesentlichen Bestandtheil. Mein Material war leider für Messungen möglichst ungünstig; doch gelang es nach wiederholten Versuchen den Polkantenwinkel des häufigsten spitzen Rhomboëders von Dernbach mit 62° im Mittel festzustellen; ein zweites öfter als Abstumpfung der Polkanten mit ihm combinirtes ist jedenfalls — $\frac{1}{2}mR$. Ausserdem fand ich sowohl an den Varietäten von Dernbach, als denen von Horhausen OR , sehr selten das abstumpfende, meist das Rhomboëder von 62° vorherrschend.

Um weiteres Material für meine Arbeit zu erhalten, welches vielleicht grössere Sicherheit für die Winkelbestimmung böte, wandte ich mich an Hrn. Dr. Krantz zu Bonn, der mir nicht nur ein neues Vorkommen des Phosphor-Beudantits von Glendone bei Cork in Irland ($R. - R. OR$), dem von Dernbach überaus ähnlich, sondern auch die Resultate von genauen, offenbar mit gutem Material ausgeführten Messungen dieser Rhomboëder von Hrn. Dauber mittheilte. Hr. Dauber hatte für das von ihm allein beobachtete stumpfe Rhomboëder und resp. dessen Gegenrhomboëder gefunden:

Horhausen $91^\circ 48'$ durch 4 Messungen

Cork 91 18 " 20 "

Dernbach 91 9 " 16 "

Als Mittel ergibt sich demnach $91^\circ 18'$.

Nimmt man dieses Rhomboëder als Grundrhomboëder an, so ist das spitze Rhomboëder von Dernbach mit 62°

Polkante = fast genau $5R$, das mit ihm combinirte stumpfere = $-\frac{5}{2}R$, und es wären demnach bekannt die Combinationen $R. - R. 0R$ an allen Fundorten; $5R. -\frac{5}{2}R$ zu Dernbach; $5R. -\frac{5}{2}R. 0R$ zu Dernbach; $5R. 0R$ zu Dernbach und Horhausen. Eine mindestens außerordentlich nahe Uebereinstimmung der krystallinischen Verhältnisse ist demnach für die Vorkommen aller drei Orte nachgewiesen. Doch wäre es nicht unmöglich, daß die größere Winkeldifferenz des Rhomboëders von Horhausen auch bei spätern Messungen constant bliebe und in der Substituierung der Phosphorsäure durch Arsensäure begründet wäre, wie dieser Fall ja öfter vorkommt. Nicht minder übereinstimmend sind die sonstigen Eigenschaften. Farbe dunkel olivengrün, durch helleres Olivengrün in helles Gelbgrün (kleinste Krystalle von Horhausen) übergehend. Strich hell grünlichgelb. Undurchsichtig, durchscheinend bis vollkommen durchsichtig (Dernbach). Glanz: Glasglanz, sich dem Diamantglanz nähernd (spitze Rhomboëder von Dernbach und Horhausen). Härte = 3,5. Spec. Gewicht = 4,0018 (Varietät von Dernbach). Aber schon das Löthrobrverhalten ergiebt für die Varietäten von Cork und Dernbach nur Phosphorsäure neben Schwefelsäure; die Substanz schmilzt auf Kohle unter Aufblähen leicht zu einer Bleikörner enthaltenden magnetischen schwarzen Masse, welche mit Soda geglüht und befeuchtet auf Silber reagirt, indem sich zugleich ein Bleioxydbeschlag bildet, ohne Entwicklung von Arsenikdämpfen, während bei dem Minerale von Horhausen bei sonst gleichem Verhalten die letzteren nach stärkerem Blasen in bedeutender Quantität auftreten. Es kann daher kein Zweifel darüber seyn, daß in dieser Varietät, dem Typus des Beudantits, Arsensäure vorherrscht, während die neu entdeckten Fundorte eine phosphorsäurehaltige Modification darbieten.

Beide Modificationen lösen sich sehr leicht in Salzsäure auf, aus der concentrirten Lösung krystallisirt Chlorblei beim Erkalten heraus. Von Salpetersäure werden sie kaum angegriffen.

Ich veranlafte, um die quantitativen Verhältnisse festzustellen, Hrn. R. Müller aus Weiden, Assistenten des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Schule, beide Modificationen quantitativ zu analysiren, welchem Wunsche derselbe mit der freundlichsten Bereitwilligkeit entsprach.

Die unter Leitung meines Collegen, Herrn Hofraths Weltzien, ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Varietät von Dernbach.

Zur Analyse wurden vollkommen reine spitze Rhomboëder verwendet. Die einzelnen Bestandtheile wurden auf gewöhnliche Weise bestimmt, Eisenoxyd und Phosphorsäure durch Schwefelammonium getrennt, das erhaltene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Die Phosphorsäure wurde in dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate mit schwefelsaurer Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Das Wasser wurde durch den Glühverlust bestimmt.

I. 0,9405 ^{grm}	II. 0,3988	III. 0,4142	IV. 1,1704
gaben:	gaben:	gaben:	gaben:
Fe 0,4204	0,1746	0,1816	Glühverlust 0,1339
PbS 0,3290	nicht best.	0,1583	
Mg ² P 0,1974	0,0818	0,0836	
	BaS 0,0528	0,0207	

Aus diesen Daten ergibt sich:

Analyse I.	II.	III.	IV. Durchschnitt.	V. Sauerstoffverhältniß.
Fe 44,70	43,80	43,84	44,11	Fe 13,23
Pb 25,74	nicht best.	28,11	26,92	Pb 1,93
P 13,49	13,21	12,96	13,22	P 7,34
H 11,44	nicht best.		11,44	H 10,16
S nicht best.	4,53	4,69	4,61	S 2,76
Cu } As }	Spuren		100,30	

Diesem Sauerstoffverhältniß entspricht noch am Nächsten die Formel: $[\text{Pb}\ddot{\text{S}} + \text{Pb}^3\ddot{\text{P}} + 3(\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{P}})] + 24\text{H}$, welche bei der Berechnung giebt:

$\ddot{\text{Fe}}$	42,10
Pb	26,09
$\ddot{\text{P}}$	16,83
H	12,62
$\ddot{\text{S}}$	2,34

II. Varietät von Horhausen.

Es war trotz der größten Sorgfalt und wiederholten Versuchen nicht möglich, die Krystalle absolut von dem anhängenden Brauneisenstein zu trennen, daher die Analyse jedenfalls eine zu große Quantität Eisenoxyd und Wasser ergeben mußte. Auch konnte nur eine Analyse mit wenig Material gemacht werden. Der Gang derselben mußte zur Bestimmung der Arseniksäure dahin abgeändert werden, daß vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure reducirt und das Schwefelblei vom Schwefelarsen durch Schwefelammonium getrennt wurde. Die Arseniksäure wurde als $\ddot{\text{As}}$ bestimmt, das Wasser aus dem Verlust berechnet.

0,4856 gaben:

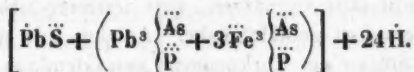
$\text{Ba}\ddot{\text{S}}$	0,0612	$\ddot{\text{As}}$	0,0650	$\text{Mg}^2\ddot{\text{P}}$	0,0154
$\ddot{\text{Fe}}$	0,2296	$\text{Pb}\ddot{\text{S}}$	0,1546		

Im Ganzen bestand der Beudantit von Horhausen demnach aus:

$\ddot{\text{Fe}}$	47,28
Pb	23,43
$\ddot{\text{As}}$	12,51
$\ddot{\text{P}}$	2,79
$\ddot{\text{S}}$	1,70,

welches Resultat unter Berücksichtigung der Beimengung von etwas Brauneisenstein die Uebereinstimmung der Ar-

senmodification mit der Phosphormodification vollkommen genügend nachweist. Die allgemeine Formel des Beudantits wird demnach



Zum ersten Male treten hier krystallisirte Mineralien als schwefel- phosphor- und resp. arsensaure Doppelverbindungen auf, während man bisher solche Körper nur amorph als directes Zersetzungsproduct von Schwefel-Arsenmetallen (Pitticit) oder als Resultat der Einwirkung phosphorsäurehaltiger Lösungen auf Oxydationsproducte von Schwefelmetallen (Diadochit) kannte. Eine solche Gruppe wird nicht mit Unrecht jenen merkwürdigen krystallisirten schwefelkohlen-sauren Salzen (Dioxyolith, Leadhillit, etc.) parallel zu stellen seyn, welche eine unvollständige Zersetzung des ersten Oxydationsproducts des Schwefelbleis durch kohlen-saure Alkalien oder wahrscheinlicher alkalische Erden repräsentiren. Es bleibt nun noch übrig, Einiges über die Begleiter des Beudantits und sein Altersverhältniß zu denselben hinzuzufügen. Zunächst ist hier zu bemerken, daß er stets als ganz junge Bildung unter den mit ihm vorkommenden Mineralien auftritt. Das Ausgehende des Ganges der Grube »Schöne Aussicht« bei Dernbach, unweit Montabaur, besteht wesentlich aus Brauneisenstein, in welchem Pyromorphit in schwefelgelben, graulichen oder weißen stalaktitischen oder strahligen Aggregaten eingewachsen erscheint. Nur höchst selten kommen auch wasserhelle Pyromorphitkrystalle in Drusen vor; gewöhnlich sitzt der Beudantit in solchen entweder direct auf zerstörtem Pyromorphit oder auf dem Brauneisenstein, oder es wird der letztere zunächst von einer ganz dünnen Schicht eines blutrothen strahligen Minerals¹⁾, dann von einem helllockergelben Ueberzug von Gelbeisenstein oder einer ebenso

1) Leider konnte dieses wegen ungenügender Quantität nicht näher untersucht werden; es ist vielleicht ein Phosphor-Carminspath, mit welchem äußerlich sehr große Aehnlichkeit besteht.

dünnen Lage von Sammtblende bedeckt, und erst auf diesen erheben sich die Beudantitkrystalle. Die öfter bemerkbare Zerstörung des Pyromorphits in der Nähe oder direct am Beudantit läßt vermuthen, daß letzterer sich auf Kosten des ersteren gebildet habe. An dem mir zu Gebote stehenden Stücke des Vorkommens von Glendone habe ich solche Beobachtungen nicht machen können; es sitzt hier der Beudantit lediglich auf derbem Quarz oder Brauneisenstein.

Das Ausgehende des Ganges der Grube »Louise« bei Horhausen besteht vorzugsweise aus Quarz mit zelligem und drusigem Brauneisenstein. In dem krystallinischen Quarze sind fast immer schwefelgelbe Flecken oder größere erdige Massen von antimonisaurem Bleioxyd ausgeschieden, welche höchst selten auch noch einen metallglänzenden stahlgrauen Kern eines Antimon, Arsen und Blei enthaltenen Schwefelmetalls (vermuthlich Geokronit) umhüllen. Die Zusammensetzung dieser gelben Substanz, wovon ich ein größeres Stück der Güte des Hrn. v. Dechen verdanke, wurde von Hrn. C. Stamm, früheren Assistenten am Laboratorium des Polytechnicums, ermittelt:

Pb	48,843
Sb	41,127
Fe	3,350
Cu	0,844
As	Spuren
Ca	
H	5,429
	<hr/> 99,593.

In den Hölzungen und Zellen des Brauneisensteins findet sich Arsenikbleierz, wasserhelle diamantglänzende Krystalle $\infty P.P.OP$ oder zunächst eine dünne Lage von Carminspath, oben in strahlige Büschel oder warzige Massen übergehend, auf diesen, seltener mit ihnen so innig verwachsen, daß eine gleichzeitige Bildung angenommen wer-

den müßte, der Arsen-Beudantit. Während bei dem Dernbacher Vorkommen damit die Reihenfolge schließt, tritt hier noch der ganz feinstrahlige oder haarförmige Pyrolusit oder das sogenannte Manganfedererz über dem Beudantit auf, dessen feine Nadeln, aber nur selten, endlich noch von einem röthlichgelben Brauneisenstein so scharf umhüllt sind, daß die Form der Pyrolusitaggregate vollkommen erhalten bleibt. Da sich dem Vernehmen nach auch Rammelsberg mit Untersuchung über den Beudantit beschäftigt, so darf ich hoffen, die Lücken, welche in Folge des nicht völlig genügenden Materials in meiner Untersuchung bleiben mußten, durch seine Arbeit ausgefüllt zu sehen ¹⁾.

Carlsruhe den 24. März 1857.

XV. *Untersuchungen über den Schwefel;* *von Hrn. Berthelot.*

(*Compt. rend. T. XLIV, p. 318 u. 378.*)

Die Untersuchungen, welche ich heute die Ehre habe der Akademie vorzulegen, betreffen die verschiedenen Zustände des freien Schwefels und die Beziehung zwischen diesen Zuständen und der Natur der Schwefelverbindungen, aus welchen sie hervorgehen können; dieser letztere Punkt ist Hauptzweck meiner Arbeit.

Zunächst will ich an die bekannten Thatsachen über die Zustände des Schwefels erinnern. Ungeachtet seiner einfachen Natur und chemischen Identität ist nämlich der Schwefel von sehr verschiedenem Ansehen, je nach den Umständen seiner Darstellung und den Einflüssen, welchen er ausgesetzt war. Bald zeigt er sich in Gestalt octaëdrischer Krystalle, die vom geraden Rhombenprisma ableitbar sind, bald in Gestalt von schiefen Rhombenprismen (Mit-

1) Die Untersuchung des Hrn. Prof. Rammelsberg ist bereits in diesem Hefte S. 581 mitgetheilt.

schерlich). Zuweilen ist er weich, mehr oder weniger flüssig und elastisch, oft emulsionsfähig mit Wasser, manchmal röthlich gefärbt; endlich kann man ihn entweder in Schlauchform (Brame) oder (wie Hr. Ch. St. Claire-Deville entdeckt hat) als amorphe und in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse erhalten. Diese verschiedenen Zustände entspringen aus dem Einfluß einer hohen Temperatur und darauf folgender mehr oder weniger plötzlicher Erkaltung. Der durch Reagentien aus seinen Verbindungen abgeschiedene Schwefel ist derselben Mannigfaltigkeit von Eigenschaften fähig (Fordos und Gélis; Selmi).

Giebt es nun unter diesen so unähnlichen Zuständen, deren Mannigfaltigkeit fast unendlich ist, gewisse fundamentale, stabile Zustände, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden müssen? Und wenn es solche Zustände giebt, zeigen sie eine constante Beziehung zu der Natur der Verbindungen, aus welchen man den Schwefel abscheiden kann? Das ist's, was ich durch Versuche zu ermitteln gesucht habe.

I. Zustand des Schwefels. — Unter allen diesen Zuständen des Schwefels bin ich veranlaßt zwei als wesentliche zu unterscheiden, zwei feste Gränzen, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden können, nämlich octaëdrischen oder elektronegativen Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrenners (*élément comburant*) spielt, und elektropositiven Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrennlichen (*élément combustible*) spielt, im Allgemeinen amorph und in den eigentlichen Lösemitteln unlöslich ist. Das Studium dieser beiden Zustände vereinfacht das der Schwefelverbindungen und führt sie auf einen fundamentalen Gegensatz zurück: wenn sie nicht für sich existiren, sind wenigstens alle übrigen, deren Mannigfaltigkeit fast bis ins Unendliche geht, intermediäre und transitorische Zustände, die in unzweifelhafter Weise auf diese beiden Hauptzustände zurückgeführt werden können.

In der That reihen sich an den octaëdrischen Schwefel zwei weniger stabile Zustände, der prismatische Schwefel

und der weiche Schwefel der Polysulfurete, die beide von selbst, durch den bloßen Einfluß der Zeit in octaëdrischen Schwefel verwandelbar sind. Diese drei Varietäten sind löslich in Schwefelkohlenstoff.

Der elektro-positive Schwefel wird erhalten, wenn man den Schwefel aus seinen Sauerstoff-, Chlor- oder Bromverbindungen abscheidet. Der Schwefel des Chlorürs und des Bromürs bildet den stabilsten Gränzzustand. Er ist amorph und unlöslich in den eigentlichen Lösemitteln (Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.).

An den elektro-positiven Schwefel reihen sich drei andere, weniger stabile Varietäten.

a) der weiche Schwefel der Hyposulfite, löslich in Schwefelkohlenstoff, aber durch bloße Verdampfung des Lösemittels nach und nach unlöslich werdend. Der durch Einfluß der Wärme erhaltene weiche Schwefel und der durch Vermischung eines Sulfurs und eines Hyposulfits (Wirkung der Alkalien auf den Schwefel) entstehende, können betrachtet werden als Gemenge der beiden Arten von weichem Schwefel, die den beiden fundamentalen Zuständen des Schwefels entsprechen.

b) Der unlösliche Schwefel, den man erhält, wenn Schwefelblumen abwechselnd mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff erschöpft werden.

c) Der unlösliche Schwefel, der zurückbleibt, wenn man durch Wirkung der Wärme erhaltenen weichen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Diese Varietät ist die wenigst stabile von allen; man braucht sie nur einige Minuten mit Alkohol zu kochen, um sie durch Contactwirkung fast gänzlich in krystallisirten, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel zu verwandeln.

Die Farbe dieser verschiedenen Varietäten kann vom Citronengelb bis zum Dunkelroth gehen; sie hängt ab von den Umständen der Bildung derselben, oft auch von einer Spur fremdartiger Substanz.

Diese Varietäten unterscheiden sich von einander durch die mehr oder weniger grofse Leichtigkeit, mit welcher

sie sich in löslichen und krystallisirbaren Schwefel verwandeln, sowohl durch den Einfluß einer Temperatur von 100° , als auch durch den Contact verschiedener Körper, wie Alkalien und ihre Sulfüre, Schwefelwasserstoffe und Alkohol, in gewöhnlicher Temperatur.

Alle diese Varietäten des amorphen Schwefels können in die stabilste Fundamental-Varietät verwandelt werden, wenn man sie kalt in Contact setzt mit Chlorschwefel, Bromschwefel, Jod, und, bis zu einem gewissen Punkt, selbst mit rauchender Salpetersäure.

Umgekehrt lassen sich alle diese Varietäten gänzlich in octaëdrischen Schwefel verwandeln, wenn man sie wiederholten Schmelzungen oder Sublimationen unterwirft, wenn man sie, nachdem sie in einem Alkali oder Schwefelalkali gelöst worden, niederschlägt, oder endlich, wenn man sie einige Wochen lang in gewöhnlicher Temperatur mit einer Kalilösung in Contact setzt. Der prismatische Schwefel scheint in gewissen Fällen eins der Zwischenglieder dieser Umwandlung zu seyn.

Kurz alle Formen des Schwefels reduciren sich auf zwei wesentliche Zustände: den elektro-positiven, amorphen, unlöslichen Schwefel, und den elektro-negativen oder octaëdrischen Schwefel; von diesen beiden Zuständen ist der letztere der stabilste.

Die vorstehenden Resultate betreffen die Zustände des Schwefels, unabhängig von den Umständen, unter welchen sie entstehen; es bleibt nun noch festzusetzen, welche Beziehung diese Zustände zeigen zu den Verbindungen, aus welchen man den Schwefel darstellen kann.

II. Der erste aufzuhellende Punkt ist das Daseyn einer constanten Beziehung zwischen dem Schwefel und den Verbindungen, aus welchen er her stammt.

Nun ist einerseits der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig von dem zur Abscheidung angewandten Stoff, sobald derselbe nicht alkalisch und nicht oxydirend ist, auch seine Wirkung *rasch* und ohne merkliche Wärme-Entwicklung geschieht; an-

drerseits ist der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig vom Zustand des Schwefels, mit welchem diese Verbindung gebildet worden. Ich habe Schwefel von den verschiedenen Varietäten bei gewöhnlicher Temperatur verbunden mit folgenden Körpern: Kali, Schwefel-Alkalien, wasserfreier Schwefelsäure, schwefligsaurem Natron, doppelt schwefligsaurem Kali, Brom und Jod. Aus allen diesen Verbindungen abgeschieden, zeigte der Schwefel einerlei Zustand, der vom anfänglichen Zustand unabhängig war.

III. Nach Feststellung dieser Thatsachen kann man versuchen, die Zustände des Schwefels auf die Natur seiner Verbindungen zu beziehen. Folgendes sind die Umstände, unter welchen ich Schwefel darstellte, und die Formen, unter welchen ich ihn erhielt.

1. Schwefel, dargestellt durch die Säule. — Zerlegt man eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff durch die Säule, so ist der am positiven Pol abgeschiedene Schwefel vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff, auch krystallisirbar. Die Elektrolyse der in Wasser gelösten schwefligen Säure und die des Schwefelsäurehydrats liefern am negativen Pol einen amorphen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

2. Schwefel aus der Zersetzung einer Schwefelverbindung. — Der Schwefel aus der freiwilligen Zersetzung des Polyhydrosulfurs (bereitet mit einem reinen alkalischen Polysulfurs) und des Calcium-Polysulfurs ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich und in Octaëdern krystallisirbar. Dasselbe gilt von dem Schwefel aus der Zersetzung reiner Polysulfüre von Natrium und Ammonium durch Säuren. In allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des Verbrenners, des electro-negativen Elements.

Dagegen erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel, wenn man unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, tetrathionsaures Natron, die Pentathionsäure, Chlorschwefel, Chlorschwefelkohlenstoff, Bromschwefel und Jodschwefel durch Wasser oder Chlorwasserstoff zersetzt. In

allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des verbrennlichen oder elektropositiven Elements.

3. Schwefel aus wechselseitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure oder schwefliger Säure. — Dieser Schwefel ist ähnlich dem aus der Zersetzung der Thionverbindungen und des Chlorschwefels. Wie bekannt entstehen übrigens die Thionsäuren aus der Reaction der schwefligen Säure und Schwefelwasserstoff, und bei der Zersetzung des Chlorschwefels. Der unter diesen Umständen abgeschiedene Schwefel kann betrachtet werden als hervorgehend aus einer unvollständigen Oxydation, übereinstimmend mit den Thatsachen, die ich weiterhin ausinandersetzen werde.

4. Schwefel unter oxydirenden Umständen dargestellt. — Entzündet man Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff in der Weise, daß eine unvollständige Verbrennung stattfindet, so erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel. Jede Schwefelverbindung, die fähig ist Schwefel zu liefern, (Thionverbindungen, Schwefelwasserstoff, Polysulfüre von Wasserstoff, von Ammonium, Sulfüre von Arsenik, Kupfer u. s. w.) liefert bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure amorphen Schwefel der stabilsten Art. Amorpher Schwefel entspringt auch aus der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schwefelsaures Eisenoxyd und auf ein Gemenge von doppelt-chromsauren Kali und Schwefelsäure.

Die Bildung des elektropositiven oder verbrennlichen Schwefels unter oxydirenden Umständen ist bemerkenswerth; sie beweist, daß der Schwefel im Entstehen den Zustand annimmt, welchen er besitzt in der oxydirten Verbindung, die er zu bilden sucht.

Diese Thatsache steht ganz im Einklang mit den verschiedenen Contactwirkungen, die vorhin bei Gelegenheit der Zustände des Schwefels bezeichnet wurden. In der That werden die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Einfluß des Chlorschwefels, des Bromschwefels, des Jods und der Salpetersäure, was alles durch Contact wir-

kende Körper sind, verwandelt in die stabilste von allen Arten, d. h. in diejenige, welche sowohl im Chlor- und Bromschwefel, als auch in der Schwefelsäure, welche sich unter der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure zu bilden sucht, vorhanden zu seyn scheint.

Dagegen werden unter Einfluss der Alkalien, der Schwefelalkalien und des Schwefelwasserstoffs, Substanzen, von denen die einen den Schwefel als Verbrenner enthalten und die andern dahin streben ihn diese Rolle spielen zu lassen, die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Contactwirkung übergeführt in den Zustand des octaëdrischen Schwefels, des elektronegativen Verbrenners (*comburant électropositif*). Man wird bemerken, welche Relation diese Thatsachen zwischen den Contactwirkungen und den elektrischen Zuständen der Körper errichten. Wie bekannt kann der elektrisirte Sauerstoff oder das Ozon unter dem Einfluss des Phosphors und verschiedener sehr oxydirbarer Substanzen dargestellt werden; er giebt zu einer ganz ähnlichen Bemerkung Anlaß. Bei allen von mir angeführten Beispielen scheinen der abändernde und der abgeänderte Körper, vermöge der chemischen Erscheinung, die sie hervorzubringen trachten, entgegengesetzte elektrische Zustände anzunehmen, und daraus würden die Contact-Umwandlungen des Schwefels und des Sauerstoffs entspringen.

Die Deutung dieser Phänomene wird noch verstärkt durch verschiedene Betrachtungen in Betreff der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Arten des Schwefels sich mit Metallen und anderen Substanzen verbinden. Ich nenne besonders folgende Beobachtung: Der elektro-positive Schwefel löst sich leicht und rasch in doppelt-schwefligsaurem Kali, während der octaëdrische oder elektro-negative sich darin nur äußerst langsam und in sehr geringer Menge löst. Die Verbindung aber, die sich zu bilden strebt, ist trithionsaures Kali, welches dem elektro-positiven Schwefel entspricht.

Alle diese Thatsachen zielen auf einen und denselben

allgemeinen Schlufs, nämlich, dafs die Zustände des freien Schwefels geknüpft sind an die Rolle, welche er in seinen Verbindungen spielt. Alle diese Zustände, ich wiederhole es, können zurückgeführt werden auf zwei fundamentale Arten, die der doppelten Rolle des Schwefels entsprechen. Spielt der Schwefel die Rolle eines Verbrenners oder elektro-negativen Elements, analog dem Chlor, oder dem Sauerstoff, so zeigt er sich unter der Form von krystallisirtem, octaëdrischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel. Spielt er dagegen die Rolle des verbrennlichen oder elektro-positiven Elements, analog dem Wasserstoff oder den Metallen, so erscheint er unter der Form von amorphem, in den eigentlichen Lösemitteln unlöslichem Schwefel.

Diese Beobachtungen liefern ein neues Beispiel von den Relationen, die zwischen den chemischen und den elektrischen Erscheinungen bestehen; sie thun dar, dafs ein einfacher Körper unter dem Einflufs elektrischer Kräfte, die in eben dem Moment wirken, wo er in Freiheit gesetzt wird, vielfache bleibende Zustände annehmen kann. Die Bildung des Ozons (elektro-negativen Sauerstoffs?), fast alle die dem Entstehungszustand zugeschriebenen Thatsachen, sowie mehr von den durch Contactwirkung erzeugten Phänomenen, entspringen ohne Zweifel aus analoger Ursache. Wie dem auch sey: der Schwefel stellt einen der vollkommsten und best charakterisirten Typus dieser Art von Erscheinungen dar.

Nicht minder merkwürdig ist die Analogie zwischen den permanenten Zuständen, welche der Schwefel durch Wirkung der Wärme annimmt, und denen, in welche er bei seiner Bildung unter dem Einflufs von Elektricität versetzt wird. Dadurch stellt sich zwischen diesen beiden Ordnungen von Phänomenen ein neues Band her, das um so wichtiger ist, als es sich auch beim Studium einer anderen einfachen Substanz, des Selens, wiederfindet, vielleicht gar bei dem des Phosphors, wie ich zu zeigen versuchen werde.

IV. Die Charaktere, welche den Schwefel dem Selen nähern, sind wohl bekannt; diese beiden einfachen

Körper bilden sehr analoge und oft isomorphe Verbindungen. Bekanntlich finden sich diese Aehnlichkeiten selbst in den Modificationen wieder, welche das Selen unter Einfluß der Wärme erlangt, und in den verschiedenen Varietäten, welche bei ihm vorkommen. So unterscheidet man krystallisirbare und amorphe Varietäten, in Schwefelkohlenstoff lösliche und unlösliche (Hittorf, Mitscherlich, Regnault). Man weiß ferner, daß das aus seinen Verbindungen abgeschiedene Selen nicht immer einerlei Eigenschaften zeigt; das aus dem alkalischen Seleniuren erhaltene Selen z. B. ist krystallisirbar, während das aus der selenigen Säure reducirte amorph und glasig ist. Ohne in das Detail dieser verschiedenen, noch wenig bekannten Zustände einzugehen, habe ich mich darauf beschränkt, Selenwasserstoff und selenige Säure durch die Säule zu zersetzen, so daß das Selen einerseits am positiven und andererseits am negativen Pol erhalten werden mußte.

Das bei der Elektrolyse der Selenwasserstoffsäure am positiven Pol erhaltene Selen ist ganz oder beinahe löslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen das bei der Elektrolyse der selenigen Säure am negativen Pol abgeschiedene größtentheils unlöslich in Schwefelkohlenstoff und die anfangs gelöste Portion wird durch bloßes Abdampfen fast ganz unlöslich, beinahe wie der Schwefel der Hyposulfite.

Diese Thatsachen sind ganz ähnlich denen, welche man bei der Elektrolyse der Säuren des Schwefels beobachtet; sie beweisen ebenso das Daseyn zweier Arten Selen, einer elektro-negativen und einer elektro-positiven.

Die verschiedenen Zustände, welche der Phosphor unter Einfluß der Wärme annimmt, nämlich der rothe, amorphe in Schwefelkohlenstoff unlösliche Phosphor (Schrötter) und der weiße, krystallisirbare, in Schwefelkohlenstoff lösliche Phosphor, sind gleichfalls analog den Zuständen, die der Schwefel unter demselben Einfluß annimmt. Unglücklicherweise kann man, wegen accessorischer Umstände, den Phosphor nicht durch Elektrolyse aus den Verbindungen abscheiden, worin er eine antagonistische Rolle spielt; allein

man muß erwägen, daß der rothe Phosphor durch Einfluß des Jods, des Broms und des Chlors dargestellt werden kann, und daß er auch gebildet wird sowohl durch Reaction des Phosphorwasserstoffs auf Chlorphosphor als auch durch unvollständige Verbrennung des Phosphors und des Phosphorwasserstoffs. Diese Bedingungen sind aber ganz ähnlich gewissen von denen, unter welchen der amorphe elektro-positive Schwefel entsteht. Bemerken wir auch, daß die Verbrennungswärmen des rothen Phosphors und die des amorphen Schwefels respective geringer sind als die des weißen Phosphors und die des octaëdrischen Schwefels (Favre).

Durch diese verschiedenen Charaktere wird man dahingeführt, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu betrachten: den rothen, amorphen, unlöslichen Phosphor als das Analogon des elektro-positiven, amorphen und unlöslichen Schwefels, und den weißen, löslichen, krystallisirbaren Phosphor als das Analogon des elektro-negativen, löslichen und krystallisirbaren Schwefels.

Bis wie weit mögen sich nun diese Analogien zwischen den Zuständen des Schwefels, Selens, Phosphors und selbst des Sauerstoffs erstrecken auf die verschiedenen Zustände, welche man beim Studium der meisten Metalloide, namentlich der Kohle, des Bors und des Siliciums, beobachtet hat? Das ist eine Frage, die ich ohne vorzeitige Hypothesen nicht zu discutiren wüßte. Ich will nur bemerken, daß der krystallisirte Kohlenstoff durch Einfluß des elektrischen Feuers amorph wird, und daß der aus Eisencarburet sich abscheidende Kohlenstoff krystallisirt ist, Erscheinungen, die bis zu einem gewissen Punkt denen beim Schwefel analog sind. Diese Fragen sind desto schwieriger als die meisten der einfachen Körper nicht, wie der Schwefel, durch schwache und zu regelnde Actionen aus ihren Verbindungen abgeschieden werden können; sie vermögen nicht leicht verschiedene Zustände von scharfen, leicht zu erweisenden Charakteren anzunehmen. Alle spielen überdies nicht zwei gut bestimmte antagonistische Rollen und alle scheinen auch

nicht fähig, wenn sie frei sind, in mehreren permanenten Gleichgewichtszuständen aufzutreten.

Diese Umstände geben indess der Untersuchung des Schwefels ein ganz besonderes Interesse. Schwefel, Selen, Sauerstoff und Phosphor, wenn sie frei sind, zeigen sich in mehren mit verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften begabten Zuständen, und ich glaube, besonders beim Schwefel nachgewiesen zu haben, daß diese Zustände bezogen werden können auf die verschiedenen chemischen Functionen, die der einfache Körper in seinen Verbindungen ausübt¹⁾.

XVI. *Ueber die Bildung des unlöslichen Schwefels unter Einfluß der Wärme; von Hrn. Berthelot.*

(*Compt. rend. T. XLIV, p. 563.*)

Die sonderbaren Erscheinungen, welche der Schwefel unter der Einwirkung der Wärme zeigt, die allmähliche Zunahme seiner Zähigkeit und seiner Färbung in dem Maasse als die Temperatur steigt, endlich seine Umwandlung in weichen und in unlöslichen Schwefel unter dem Einfluß einer plötzlichen Erkaltung, sind Gegenstand der Untersuchung einer sehr großen Zahl von Physikern gewesen. Ich werde weiterhin einige ihrer Resultate anführen.

Ohne auf diese verschiedenen Beobachtungen zurückzugehen, nahm ich mir vor zu studiren: welchen Einfluß die Temperatur auf die Bildung des unlöslichen Schwefels ausübe, bis zu welchem Punkte die beim erhitzten Schwefel auftretenden Erscheinungen verknüpft seyen mit der Ent-

1) In einer diesem Aufsatz angehängten Notiz verweist Hr. Ch. Sainte-Claire-Deville auf seine in den *Annales de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p. 94* (1855) veröffentlichte Arbeit, in welcher er schon nachgewiesen habe, daß von allen Schwefelarten bloß zwei, der octaëdrische und der unlösliche, stabil seyen.

stehung dieses eigenthümlichen Zustandes des Schwefels, und endlich, ob es möglich sey, sie auf die des auf nassem Wege gebildeten Schwefels zurückzuführen. Diese Untersuchung schien mir um so nützlicher zu seyn, als der unlösliche Schwefel sich von dem weichen unterscheidet durch seine Permanenz bei gewöhnlicher Temperatur und durch ganz andere Beziehungen zum octaëdrischen Schwefel, aus dem Gesichtspunkt der Wärmemengen, welche er entwickeln kann.

Der bei 130° oder 140° C. geschmolzene und darauf plötzlich erkaltete Schwefel ist ganz löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus krystallisirbar.

Der bei 155° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine Spur von unlöslichem Schwefel. — Der bei 163° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine kleine Menge unlöslichen Schwefels. — Der bei 170° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine große Menge unlöslichen Schwefels. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff abgedampft, hinterläßt krystallisirbaren Schwefel und einige Spuren von unlöslich gewordenem ¹⁾. — Der bei 185° , 205° , 217° , 230° und 250° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält unlöslichen in bedeutender Menge. Unter möglichst ähnlichen Umständen fand sich das Verhältniß des bei 170° , 185° , 205° und 230° gebildeten unlöslichen Schwefels fast gleich.

Ich glaubte nicht, diese Versuche weiter treiben zu müssen, da nach den HH. Ch. Deville, Schrötter und Magnus der bei 300° und bei 360° C. geschmolzene Schwefel eine große Menge vom unlöslichen liefert, was zeigt, daß die Bildung desselben sich bis zu diesen hohen Temperaturen erstreckt.

Aus obigen Versuchen scheint hervorzugehen, daß die Bildung des unlöslichen Schwefels gegen 155° C. beginnt,

1) Daß Daseyn einer weichen Schwefel-Art, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während des Abdampfens aber unlöslich wird, ist von Hrn. Magnus entdeckt, beim Studium des durch Wärme erhaltenen weichen Schwefels (*Ann. de phys. et de chim. Ser. III. T. XLVII. p. 194* aus d. Ann. Bd. 92, S. 308). Der weiche Schwefel der unterschwefligsauren Salze zeigt ähnliche, aber hervorstechendere Charaktere.

aber noch äußerst schwach ist. Gegen 170° C. ist sie aber sehr bedeutend und bleibt es bei höheren Temperaturen. Es ist also besonders gegen 170° , daß der Schwefel denjenigen eigenthümlichen Zustand annimmt, welcher dem unlöslichen Schwefel entspricht.

Nun aber ist es, nach den Beobachtungen von Beliani, Dumas, Fuchs und Ch. Deville, genau gegen dieselbe Temperatur, daß der Schwefel eine beträchtliche Zähigkeit und Färbung annimmt. Es ist auch dieselbe Temperatur, bei welcher die Bildung des weichen Schwefels anfängt, dessen Beziehung zur Verdickung und Färbung des Schwefels Hr. Dumas nachgewiesen hat. Nach den Versuchen des Hrn. Despretz erleidet der Ausdehnungscoefficient des Schwefels zwischen 150° und 200° eine beträchtliche Verringerung und geht in ein sehr merkwürdiges Minimum über. Endlich zeigen auch die Versuche des Hrn. Ch. Deville in der Geschwindigkeit der Erwärmung und der der Erkaltung des geschmolzenen Schwefels gegen diese Temperatur hin einen singulären Punkt.

Diese Uebereinstimmung so vieler, aus verschiedenen Gesichtspunkten und zu so verschiedenen Zeiten unternommenen Versuchen ist sehr merkwürdig. Sie zeigt, daß die zunehmende Zähigkeit des Schwefels, der Gang seiner Ausdehnung, seiner Erwärmung und seiner Erkaltung, endlich die Bildung des weichen und die des unlöslichen Schwefels correlative Phänomene sind, die gleichzeitig und in der Nähe derselben Temperaturgränzen auftreten.

Man wird dadurch auf den Gedanken geführt, daß die permanenten Zustände, welche der Schwefel in gewöhnlicher Temperatur zeigt, nicht zufällig sind, sondern herrühren von rein physischen Ursachen, ich meine von der plötzlichen Erkaltung und von einer anomalen Conservation der latenten Wärme. Diese, so lange man nur den weichen Schwefel kannte, ziemlich wahrscheinliche Hypothese bleibt auf denselben anwendbar: allein sie erklärt weder die Bildung des unlöslichen Schwefels, der stabilsten und permanentesten Varietät, noch die relativen Umstände bei

der Rolle dieses Schwefels in den Verbindungen. Wenn diese Substanz sich unter Einfluss der Wärme bildet, so scheint ihr Ursprung an den Zustand selbst geknüpft zu seyn, welchen der Schwefel in der Nähe von 170° und darüber annimmt; gegen diese Temperatur ändert der Schwefel seine Natur; bis dahin besaß er den dem krystallisirbaren Schwefel entsprechenden Zustand, spielte die Rolle eines Verbrenners; allein unter dem Einfluss der Wärme modificiren sich die Stabilitätsbedingungen und der Schwefel strebt, mit gewissen der unlöslichen Art entsprechenden Eigenschaften aufzutreten, die Rolle eines verbrennlichen Elements zu spielen. Umgekehrt geht der langsam unter 170° erkaltete Schwefel wieder in den Zustand der flüssigen Art, die der krystallisirbaren entspricht, jedoch ohne instantan darin überzugehen. Auch wenn er plötzlich erkaltet wird, geht er durch die, zu kurz gewordene, Liquiditäts-Periode, ohne ganz seine Natur zu ändern und eine Portion des erstarrten Schwefels bewahrt einen Molecularzustand, der mehr oder weniger analog ist dem, welchen die Materie gegen 170° besitzt. Diefes ist der amorphe und unlösliche Schwefel, dessen Existenz der eines entsprechenden weichen vorangeht.

Diese Betrachtungen repräsentiren ziemlich getreu die Gesammtheit der Erscheinungen, welche der Schwefel unter dem Einfluss der Wärme zeigt; sie führen dahin, dieselben einer eigentlich chemischen Umwandlung zuzuschreiben. Um dieser Ansicht eine solidere Grundlage zu geben, müßte man beweisen, daß die Totalität des Schwefels sich wirklich bei 170° und darüber in einem dem unlöslichen Schwefel entsprechenden Zustand befinde. Unter den gewöhnlichen Umständen enthält der plötzlich erkaltete Schwefel aber höchstens 30 bis 40 Procent unlöslichen Schwefel. Ein so partielles Resultat wurde aber vorhin durch die Betrachtung erklärt, daß der Schwefel nothwendig durch die unter 170° liegende Liquiditätsperiode gehe und während dieser den dem krystallisirten Schwefel entsprechenden Zustand wieder anzunehmen sucht. Allein man kann dieser

Umwandlung weit vollständiger vorbeugen, wenn man die Bedingungen, unter welchen sie geschieht, näher studirt. In der That variirt das Verhältniß des unlöslichen Schwefels bei einer und derselben Operation außerordentlich, je nach der Dauer der Erkaltung, welche abhängt von dem Verhältniß zwischen der Masse und der Oberfläche des Schwefels, vom Verbrennungszustand im Moment, wo man ihn ausgießt, von der Wärmeleitung der Flüssigkeit, in welche man ihn gießt, von der Temperatur, bei welcher diese Flüssigkeit ins Sieden gerathen kann u. s. w.

So z. B. ist der Schwefel, welcher im Moment, wo man ihn ins Wasser gießt, in sehr dünne Fäden oder in sehr kleine Körner verwandelt worden, viel reicher an unlöslichem Schwefel als der ohne diese Vorkehrungen ausgegossene; er kann bis zu 61 Proc. unlöslichen Schwefels enthalten.

Gießt man geschmolzenen Schwefel in Aether, so ist, vermöge der Verdampfung dieser Flüssigkeit und ihres niedrigen Siedepunkts, die Erkaltung sehr rasch, und die plötzlich gebildeten Aetherdämpfe verwandeln den Schwefel in sehr dünne Häutchen. Unter diesen Umständen erhält man bis 71 Proc. unlöslichen Schwefels.

Noch viel weiter kann man gehen, gestützt auf sehr feine Betrachtungen, die entlehnt sind von der Stabilität des durch Wärme gebildeten unlöslichen Schwefels und von den Relationen, die existiren zwischen dieser Substanz und den Körpern, die fähig sind ihn beim Contact, durch prädisponirende Verwandtschaft oder allgemeiner vermöge ihrer elektro-negativen Eigenschaften, zu modificiren.

Bei der Umwandlung des geschmolzenen Schwefels in unlöslichen bemerkt man zwei successive Phasen. Zuvörderst bleibt der plötzlich erkaltete Schwefel weich, durchsichtig und elastisch; in diesem Moment ist er, wenn er dünne Fäden oder kleine Körner darstellt, fast ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Allein nach und nach, besonders beim Contact eines Lösemittels, wird er weiß, krystallinisch und größtentheils löslich in Schwefelkohlenstoff.

Ich hielt es für möglich, dieser zweiten Umwandlungsperiode vorzubeugen, und solchergestalt den ursprünglich gebildeten unlöslichen Schwefel fast ganz im soliden Zustand zu erhalten. Und in der That braucht man nur seine Stabilität durch den Contact gewisser elektronegativer Körper zu erhöhen, nämlich folgendermassen.

Der durch Erkaltung des geschmolzenen Schwefels dargestellte unlösliche ist die wenigst stabile von allen Arten. Siedender Alkohol löst ihn, wie Hr. Ch. Deville beobachtet hat ¹⁾. Man braucht ihn sogar, wie ich gefunden, nur einige Minuten mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols zu sieden, um die nicht gelöste Portion durch Contactwirkung zu verwandeln in Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus krystallisirbar ist. Durch diese Wirkung des Alkohols und durch verschiedene andere unterscheidet sich der durch Wärme erhaltene unlösliche Schwefel von dem stabilsten Zustand, welchen der verbrennliche Schwefel annehmen kann, nämlich von dem aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschiedenen Schwefel. Allein alle Varietäten des unlöslichen Schwefels können durch den Contact gewisser elektro-negativer Körper auf diesen Gränzzustand zurückgeführt werden. Man kann sogar, ohne diesen äussersten Punkt zu erreichen, die Stabilität des durch Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefels, erhöhen, und ihm analoge Eigenschaften wie die des aus Schwefelblumen gezogenen unlöslichen Schwefels, einer der Wirkung des Alkohols zwar widerstehenden, aber doch weniger stabilen Art als die des Chlorschwefels, mittheilen ²⁾. Dazu reicht es hin, den durch Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefel einige Tage in Contact zu setzen mit kräftigen Mineralsäuren, namentlich mit schwelliger Säure oder rauchender Salpetersäure.

Gestützt auf diese Eigenschaften, ist es mir gelungen, das Maximum des unlöslichen Schwefels zu erhalten. Der als sehr feine Körnchen in Wasser gegossene und darauf

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVIII, p. 103.*

2) Diese Varietät zeigt, bis auf die Farbe, dieselben Kennzeichen wie der rothe unlösliche Schwefel des Hrn. Magnus.

unter einer Schicht von rauchender Salpetersäure oder von schwefliger Säure aufbewahrte Schwefel lieferte bis 75 Proc. (unter Salpetersäure) und sogar bis 86 Proc. (schwefliger Säure) seines Gewichts an definitiv unlöslichem Schwefel.

Die vorstehenden Thatsachen bestätigen die Relation, die ich gesucht habe aufzustellen zwischen der Bildung des unlöslichen Schwefels auf nassem Wege und der Bildung des analogen unter Einfluss der Wärme erzeugten unlöslichen Schwefels. Sie beweisen überdiess, dass wenn der plötzlich erkaltete Schwefel sich auch vermöge der Umstände bei der Erkaltung nicht vollständig in unlöslichen Schwefel verwandeln kann, er sich doch, wenn man unter zweckmäßigen Bedingungen operirt, zum grössten Theil in der unlöslichen Form erhalten lässt.

XVII. *Ueber das Bor;*
con H. Sainte Claire Deville und F. Wöhler.

(Aus dem Bande VII der Abhandl. der K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, von den Verfassern mitgetheilt.)

Das Radical der Borsäure ist bekanntlich zuerst im Jahre 1808 von Gay-Lussac und Thénard isolirt, und später, 1824, von Berzelius näher untersucht worden. Sie erhielten es aber nur in einem wenig charakterisirten, pulverförmigen Zustande, man konnte keine Ahnung haben von der Form, in der es sich im dichten und krystallinischen Zustande zeigen würde, den wohl alle starren Grundstoffe anzunehmen fähig sind, und in dem ein Grundstoff auch in anderer als blofs chemischer Hinsicht Interesse zu erregen vermag. Nach Untersuchungen, welche jeder von uns für sich begann und die wir dann gemeinschaftlich fortsetzten, können wir jetzt darthun, dass das Bor, analog dem Kohlenstoff und dem Silicium, in verschiedenen Zuständen erhalten werden kann, in einem amorphen, pulverförmigen, einem krystallisirten, graphitförmigen, und einem krystallisirten, diamantförmigen Zustand.

1. *Amorphes Bor.* Es wird bekanntlich durch Zersetzung von Fluorborgas oder Fluorborkalium durch Kalium dargestellt. Es bildet ein unbestimmt braunes Pulver. Wir haben dem, was Berzelius darüber anführt, Nichts hinzuzufügen; wir heben nur hervor, daß es beim Erhitzen an der Luft sich noch vor dem Glühen entzündet und lebhaft, wiewohl nicht vollständig, verbrennt, und daß wir es zuweilen als vollkommen schwarzes Pulver erhielten.

2. *Graphitförmiges Bor.* Es ist halbmetailglänzend, ähnlich dem Graphit oder dem krystallinischen Eisenoxyd, aber mit einem deutlichen Schein ins blasse Kupferroth. Es bildet dünne sechseitige Tafeln, die wahrscheinlich Segmente von regulären Octaëdern sind; meist erhält man es aber nur in Gestalt feiner glänzender Krystallblättchen von nicht bestimmbarer Form, und es bildet dann ein schimmerndes graues Krystallpulver mit einem Schein ins Röthliche. Es ist vollkommen undurchsichtig. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es nicht, und scheint sich überhaupt nicht zu verändern, während das amorphe so leicht verbrennt. Es wird weder von Säuren noch von Alkalien aufgelöst.

In dieser Form erhält man es, wenn man Aluminium in einem Strome von Chlorborgas längere Zeit geschmolzen erhält. Das Metall nimmt nur wenig Bor auf, aber zerbricht man es nachher, so bemerkt man auf seinen Bruchflächen, ähnlich wie Graphitblätter im Roheisen, oft ziemlich große, blaß kupferrothe Krystallblätter von Bor, welche bei der Auflösung des Aluminiums in Chlorwasserstoffsäure zurückbleiben.

Wir erhielten es ferner, wiewohl nur als fein schuppiges Krystallpulver, indem wir in einem Porcellantiegel 8 Th. Fluorborkalium, gemengt mit einem Fluß aus 9 Th. Chlorkalium, und 7 Th. Chlornatrium, mit 5 Th. Aluminium bei Silberschmelzhitze zusammenschmolzen, und ungefähr eine halbe Stunde in dieser Temperatur erhielten. Obgleich die angewandte Menge von Aluminium fast das Dreifache war von der, welche nöthig ist, um das nur

8,6 Proc. betragende Bor im Salz zu reduciren, so fanden wir doch in der wohl geflossenen Schlacke eine nur unvollständig geschmolzene metallische Masse, ähnlich feinkörnigem grauem Roheisen, welche aber bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und später noch mit Flußsäure, das Bor in feinen schwarzgrauen Krystallschuppen zurückliefs. Auch bei mehren andern Versuchen der Art zeigte sich, dafs das Aluminium durch Aufnahme von Bor sehr viel strengflüssiger wird. Zuweilen waren die erhaltenen metallischen Massen mit Blasenräumen erfüllt, deren Wände mit grofsen metallglänzenden Blättern von Bor ausgekleidet waren. Diefs war besonders bei einem Versuche der Fall, bei dem wir ein Gemenge von 15 Th. wasserfreier Borsäure, 10 Th. Flußspath und 2 Th. Aluminium zusammenschmolzen, wobei indefs ebenfalls kein scharf getrennter Regulus, sondern nur eine gesinterte Metallmasse erhalten wurde. Ein gutes Resultat erhielten wir auch beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Borsäure und Kryolith unter Zusatz des Gemenges von Chlorkalium und Chloratrium. Immer aber mufs das Aluminium in grofsem Ueberschufs angewandt und viel geopfert werden, um nur kleine Mengen von Bor zu erhalten. Es scheint, dafs, ähnlich wie beim Silicium, nur das Aluminium fähig ist, das Bor in diese krystallinische Form zu versetzen. Bei Versuchen, dasselbe aus Fluorborkalium mit Magnesium zu reduciren, wurde es in derselben schwarzen amorphen Form erhalten, wie bei der Reduction mit Natrium; eben so, als ein Gemenge von Borsäure, Kryolith und Natrium mit Zusatz von Chlorkalium-Natrium, zusammengeschmolzen wurde. — Stickstoffbor, unter einer Decke von Chlorkalium mit Aluminium zusammengeschmolzen, blieb unverändert.

3. *Diamantförmiges Bor.* In diesem merkwürdigen Zustande bildet das Bor durchsichtige Krystalle von dem Glanze und der Härte des Diamants. Man erhält es, indem man 80 Grm. Aluminium in ganzen Stücken mit 100 Grm. geschmolzener wasserfreier Borsäure bei einer Temperatur zusammenschmilzt, bei welcher Nickel leicht in Flufs geräth.

Es geschieht dies in einem der Tiegel von dichter Kohle, die von dem einen von uns früher beschrieben wurden. Derselbe, bedeckt mit einer Kohlenplatte, wird in einen hessischen oder Graphit-Tiegel gestellt, der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt, und ein Deckel mit einem schwer schmelzbaren Kitt aufgeklebt. Man giebt vier bis fünf Stunden lang die stärkste Hitze, die man in einem Windofen mit hohem Schornstein bei Anwendung eines Gemenges von Coaks und Holzkohlen hervorbringen kann. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Tiegel; man findet dann zwei deutlich getrennte Schichten darin, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während die andere metallisch, eisengrau und blasig aussieht, und mit kleinen sehr glänzenden Krystallen von Bor besetzt ist. Letztere besteht aus Aluminium, das durch seine ganze Masse hindurch mit krystallisirtem Bor durchdrungen ist. Die metallische Masse wird mit mäfsig starker Natronlauge erhitzt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Entfernung von Eisen (aus dem letzteren) mit heifser Salzsäure und zuletzt mit einem Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure behandelt, um etwa noch vorhandenes Silicium wegzunehmen. Das zugleich gebildete graphitförmige Bor ist leicht von den Krystallen zu trennen, da es in feinen Blättchen länger in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Die Krystalle, die man so erhält, sind mit Stückchen von krystallinischer Thonerde gemengt und theils damit verwachsen, die man, so weit es möglich ist, auslesen kann, aber deren Entfernung durch chemische Mittel uns nicht gelungen ist.

Die Krystalle des durchsichtigen Bors sind theils dunkelbraunroth, theils honiggelb bis fast farblos, und zeigen einen Glanz und ein Lichtbrechungsvermögen, die mit denen des Diamants vergleichbar sind. Manche Krystalle sind so tief gefärbt, daß sie schwarz und metallglänzend erscheinen. Es ist zu vermuthen, daß wenn es gelingt, das Bor in grofsen und farblosen Krystallen zu erhalten, es ganz das Aussehen des Diamants und die an diesem

Edelstein durch Reflexion und Refraction bewirkten Lichteffecte zeigen würde.

Das specifische Gewicht dieses Bors ist 2,68 also etwas höher als das des Siliciums. Es ist bemerkenswerth, dafs während das specifische Gewicht der Kieselsäure höher ist als das des Siliciums, das der Borsäure beträglich niedriger ist als das des Bors in dieser Form, ähnlich wie das specifische Gewicht des Diamants sehr hoch ist im Verhältnifs zu dem der liquiden Kohlensäure. Leider war es uns noch nicht möglich das specifische Gewicht des Bors in der Graphitform festzustellen. Zur Vergleichung wollen wir noch an das specifische Gewicht der Thonerde erinnern, das fast zwei Drittel höher ist als das des Aluminiums.

Die Härte des Bors ist bei verschiedenen Krystallen ziemlich ungleich, doch stets weit gröfser als die des Korunds, den es mit Leichtigkeit ritzt. Bei manchen Krystallen ist sie gleich der des Diamants. Wir kommen unten hierauf noch näher zurück.

Die verschieden gefärbten Krystalle des Bors scheinen einerlei Grundform zu haben. Diese ist ein quadratisches Prisma, an welchem, berechnet nach der Neigung der Flächen des am stärksten ausgebildeten Octaëders, die Hauptaxe zu den Nebenaxen im Verhältnifs 0,577 zu 1 steht. Die an dem gemessenen Krystall beobachteten Formen sind: zwei Octaëder ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ($22\bar{1}$), welche auf die Kanten der Basis aufgesetzt sind, das Prisma ($\bar{1}\bar{1}0$) ein zweites Prisma (100), dessen Flächen die Kanten des ersteren abstumpfen. Nach den Neigungen dieser Flächen kann man das Bor als isomorph mit dem Zinn betrachten. Diese Bemerkung wurde gleichzeitig von den HH. Sella und Sartorius v. Waltershausen gemacht, die mit der näheren krystallographischen Bestimmung der zum Theil sehr verwickelten Formen des Bors beschäftigt sind und ihre Beobachtungen darüber publiciren werden. Die von uns selbst gefundenen Winkel (der Normalen der Flächen) sind:

	gefunden.	berechnet.
$\bar{1}\bar{1}0$ zu 221	$31^{\circ} 29'$	
$22\bar{1}$ zu $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$19^{\circ} 36'$	
Der aneinander liegenden Flächen		
des Octaëders $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$77^{\circ} 50'$	$77^{\circ} 50'$
Der abwechselnden Flächen	53°	$53^{\circ} 2'$
Der neben einander liegenden Flächen		
der beiden Prismen $\bar{1}\bar{1}0$, 100	45°	
Der abwechselnden Flächen	90°	

Das Bor in dieser Form ist sehr schwer oxydirbar. Beim Glühen an der Luft laufen die Krystalle gelb und blau an, vollkommen wie Stahl, ohne sich dann merklich weiter zu verändern. In Sauerstoffgas oxydirt es sich bei der Temperatur, bei der der Diamant verbrennt, jedoch ebenfalls nur oberflächlich, indem die sich bildende dünne, aber wahrnehmbare Schicht von Borsäure die weitere Oxydation verhindert.

Erhitzt man die Krystalle vor dem Löthrohre auf Platinblech, so wird dasselbe augenblicklich durchlöchert, indem sich ein leicht schmelzbares, silberweißes Borplatin bildet. Dieses ist eine sehr charakteristische Eigenschaft, die auch den andern Modificationen des Bors eigenthümlich ist. Wir erhielten diese, wie es scheint, an Bor nur sehr arme Verbindung in wohl geflossenen Kugeln, als wir ein Gemenge von Platinpulver und amorphem Bor unter einer Decke von Borax bei Silberschmelzhitze zusammenschmolzen, ferner als wir Platinschwamm mit ein Viertel seines Gewichts Aluminium unter einer Decke von Borsäure der Nickelschmelzhitze aussetzten. Unter einer weißen Schlacke fand sich borhaltiges blasiges Aluminium und darunter ein wohl geflossener Regulus von sprödem Borplatin. Die innere Wand der Aluminiumblase war mit großen Blättern von blafs röthlichem graphitförmigem Bor ausgekleidet, das sich überall auch auf dem großen blättrigen Bruche zeigte und bei der Auflösung in Salzsäure in ansehnlicher Menge zurückblieb.

Auch mit Palladium bildet das Bor eine leicht schmelzbare, silberweiße Verbindung, die wir, gleich der des Platins, näher untersuchen werden.

Im trocknen Chlorgas zum Glühen erhitzt, entzündet sich das krystallisirte Bor und verbrennt, zum Theil unter sehr lebhafter Feuererscheinung, zu Chlorborgas.

Die Säuren zeigen weder für sich noch vermischt eine Einwirkung auf das krystallisirte Bor. Nur bei starker Rothglühhitze wird es von zweifach-schwefelsaurem Kali oxydirt.

Ebenso unveränderlich ist es in concentrirter siedender Natronlauge, die doch das Silicium oxydirt. Von schmelzendem Natronhydrat und kohlensaurem Natron dagegen wird es bei Glühhitze langsam aufgelöst. Aber Salpeter scheint bei dieser Temperatur nicht darauf zu wirken.

Bei dem näheren Studium der verschieden aussehenden Krystalle des diamantförmigen Bors haben wir dreierlei Varietäten erkannt, die, wie gesagt, einerlei Grundform zu haben scheinen, deren verschiedene physikalische Eigenschaften aber von variirenden fremden Beimischungen bedingt werden. Wir wollen sie im Folgenden einzeln betrachten:

a. Diese Art Bor bildet schwarze flache Krystalle von vollkommenem Diamantglanz; sie sind undurchsichtig, und nur in dünnen Splittern durchscheinend. Sie haben einen deutlichen Blätterdurchgang und sind ziemlich zerbrechlich, aber ihre Härte ist sehr bedeutend, sie greifen den Diamant an. Ein Diamant mit natürlichen Flächen, welcher auch durch Diamantpulver nur sehr langsam angegriffen wird, liefs sich mittelst Bor an den Kanten in der Art abschleifen, dafs vorher daran vorhandene Vertiefungen und Erhöhungen ganz verschwanden. Hr. Guillot, ein geschickter Steinschleifer zu Paris, welcher diese Versuche in seiner Werkstatt anstellen liefs und sie mit Aufmerksamkeit verfolgte, theilte uns mit, dafs das Bor, wiewohl es den Diamant angreift, doch langsamer darauf einwirkt als Diamantpulver, und dafs nach Verlauf einer gewissen Zeit,

das Werkzeug, auf welches das Borpulver aufgetragen ist, sich verschmiert, was für dieses Bor eine geringere Härte als für den Diamant anzeigt; diese Varietät des Bors scheint sich jedesmal zu bilden, wenn man bei der Darstellung desselben die Borsäure und das Aluminium nur kurze Zeit und bei nicht zu hoher Temperatur in Berührung läßt; doch sind wir hierüber noch nicht ganz sicher. Bei der Analyse wurde darin gefunden:

Kohlenstoff	2,4
Bor	97,6
	100,0.

Die Analyse geschah auf folgende Weise: das in einem Schiffchen von Platin oder Porzellan befindliche und abgewogene Bor wurde in ein langes Rohr von böhmischen Glase geschoben und darin bis zum Erweichen des Glases in einen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Strom von Chlorgas erhitzt, bis kein Theilchen mehr brannte. Es bildete sich Chlorborgas, welches an der Luft dicke Nebel bildete, und es blieb schwarze, amorphe Kohle, zuweilen noch in der Form der Krystalle, zurück, die gewogen und nachher in einem Strome von Sauerstoff zu Kohlensäure verbrannt wurde. Wir erhielten hierbei stets eine kleine Menge eines gelblichen Sublimats, welches sich in Wasser unter Erhitzung zu Chlorwasserstoffsäure und Borsäure auflöste und wahrscheinlich ein auf Kosten von einem Rest von Luft oder Feuchtigkeit gebildetes Boroxychlorid ist, das auch bei der gewöhnlichen Darstellung des Chlorbors entsteht und das wir später zu untersuchen beabsichtigen. Oefter fanden wir in diesem Sublimat auch Chloraluminium. Es löst sich dann in Wasser unter starker Erhitzung und unter Abscheidung einer weissen Substanz, die Borsäure war, und die sich allmählich ganz auflöste. Aus der Auflösung fällt dann Ammoniak Thonerdehydrat. Als ein anderer Theil verdunstet wurde, blieb eine durchsichtige amorphe Substanz, die bei der Auflösung in wenig Wasser feine Krystallschuppen von Borsäure hin-

terliefs. Dieses Sublimat scheint demnach eine Verbindung von Chloraluminium mit Chlorbor zu seyn.

b. Die zweite Varietät des Bors bildet fast farblose, durchsichtige Krystalle, welche als lange, sägenförmig ausgezackte Prismen an einander gereiht sind. Manchmal findet man sehr kleine Krystalle, welche wirkliche Prismen sind und an den Enden acht Flächen zeigen, die wahrscheinlich den oben erwähnten Octaëdern angehören. Sie sind im hohen Grade diamantglänzend, aber ihre Härte ist etwas geringer als die der vorhergehenden Varietät. Auch scheinen Säuren, namentlich Königswasser, bei langer andauernder Einwirkung ihre Oberfläche etwas anzugreifen. Diese Krystalle bilden sich jedesmal, wenn man Borsäure mit einem Ueberschuß von Aluminium in einem Kohlentiegel lange Zeit einer Temperatur aussetzt, welcher der äußere Tiegel öfters nicht widersteht.

Die Zusammensetzung dieser Art Bor zeigte sich sehr schwankend. Die folgende Analyse giebt eine Vorstellung von dem durchschnittlichen Verhältniß der darin enthaltenen Bestandtheile; sie wurde mit sehr schönen, ausgesuchten Krystallen angestellt:

Kohlenstoff	4,2
Aluminium	6,4
Bor	89,1
	<hr/> 100,0

Wenn es gelingt, etwas voluminöse Krystalle, die nicht Zusammenwachsungen einzelner Individuen sind, von dieser Substanz darzustellen, so wird sie gewiß als Edelstein Anwendung finden können.

c. Die härteste Varietät des Bors, die noch bei weitem härter ist als die zuerst besprochene, wird erhalten, indem man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei so hoher Temperatur einwirken läßt, daß die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird; um 1 bis 2 Grm. dieser Varietät zu erhalten, muß man in einem Tiegel von dichter Kohle 20 bis 30 Grm. Borsäure verflüchtigen und jedesmal 2 bis 3 Stunden erhitzen. Es bleibt dann in dem

Tiegel eine blasige Masse von rother, ins hell-chocolade-farbene ziehender Farbe, welche der Varietät des Diamants, die als Bor bezeichnet wird, ganz ähnlich sieht. Dieselbe ist mit stark glänzenden Borkrystallen bedeckt, welche man durch Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure von Aluminium und Eisen befreit. Leider läßt sich das Bor auf diese Art nicht von der Thonerde befreien, die es durchzieht und deren Gegenwart leicht zu erkennen ist. Deshalb können wir auf die Analyse dieser Art hier Nichts geben, obgleich uns dieselbe von allen drei Varietäten die härteste und darum merkwürdigste zu seyn scheint. Denn es ist zu bedenken, daß die Thonerde in Gegenwart des Kohlenstoffs, welchen das Bor enthält, und vielleicht durch dieses selbst, in Chlorgas Kohlenoxyd oder Borsäure und Chloraluminium geben kann. Bei den andern Analysen haben wir durch sorgfältige Auslesung der Krystalle diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden gesucht.

Diese Art Bor zeigt sich unter dem Mikroskop als ganz und gar aus kleinen Krystallen bestehend; schon mit bloßem Auge lassen sie sich erkennen, wiewohl sie nur so klein sind, daß sie sich der Messung entziehen. Die Härte dieses Körpers ist so groß, daß sie, nach Hrn. Guillot, der des Diamants nicht nachsteht, und wenn man ihn zum Schleifen anwendet, er nachher denselben Grad von Feinheit wie vorher zeigt, was, wie es scheint, etwas dem guten Diamantpulver Eigenthümliches ist. Es läßt sich nur mit äußerster Schwierigkeit zerdrücken und bietet, auch in dieser Beziehung die größte Aehnlichkeit mit der Art Diamant dar, welche die Steinschleifer als Bowr bezeichnen.

Wir haben noch darauf einzugehen, wie die Resultate der oben angegebenen Analysen aufzufassen sind. Der Kohlenstoff, welchen wir in den Borkrystallen gefunden haben, muß nothwendig als Diamant in denselben enthalten seyn. Denn wie aus allen unsern Analysen hervorgeht, scheint in dem Maasse, wie der Gehalt an Kohlenstoff zunimmt, auch die Durchsichtigkeit zuzunehmen, und andererseits weiß man, daß einige Tausendtheile schwarzer Kohle,

und selbst noch weniger, hinreichen Glasmassen, in welchen man den Kohlenstoff nicht mit der durch ihn gefärbten Substanz verbunden annehmen kann, intensiv dunkel färben¹⁾. Man muß außerdem auch annehmen, daß der Kohlenstoff mit dem Bor, obgleich er davon in seiner Krystallform abweicht, zusammen krystallisirt ist. Diese Annahme steht im Einklang mit einigen Thatsachen, nach welchen eine Substanz, wenn in vorherrschender Menge vorhanden, anderen Substanzen, mit welchen sie gewisse Analogien in dem chemischen Verhalten hat, ihre Krystallform gleichsam aufzwingen kann. Der Thonerdegehalt einiger Hornblendarten giebt hierfür ein Beispiel ab. Außerdem steht es noch gar nicht fest, ob nicht der Diamant, wie mancher der natürlich vorkommenden Körper, dimorph sey und unter noch unbekannten Umständen die Form des Bors annehmen könne. Der selenhaltige Schwefel, welchen man aus einer Lösung von Selen und Schwefel in Schwefelkohlenstoff krystallirt erhalten kann, bietet etwas Analoges. Der Schwefel wird alsdann, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln beobachtet, selenhaltig. Die Menge des ihm beigemischten Selens kann bei dessen geringer Löslichkeit, nur klein seyn, aber die Anwesenheit des Selens, dessen Krystallform doch von der des Schwefels verschieden ist, läßt sich in dem so dargestellten Schwefel, dessen Winkel mit den von Mitscherlich für den rhombischen Schwefel angegebenen übereinstimmend gefunden wurden, sehr leicht qualitativ nachweisen.

Uebrigens bedarf der Isomorphismus der einfachen Körper und das Zusammenkrystallisiren derselben noch experimenteller Untersuchungen, die mit der kleinen Zahl solcher Substanzen anzustellen wären, welche sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens so nahe stehen, daß sie sich nicht nach festen Aequivalentverhältnissen, sondern zu blo-

1) In Betreff der schwarzen Farbe gewisser Borkrystalle könnte man auch vermuthen, daß sie von amorphem Bor verursacht werde, denn wir haben gefunden, daß z. B. schmelzende Borsäure von einer sehr kleinen Menge amorphen Bors schwarz gefärbt wird.

fsen Mischungen mit einander vereinigen. In dieser Art könnten der Kohlenstoff, das Bor und das Silicium ¹⁾ sich gegenseitig auflösen, ohne feste Verbindungen einzugehen, und in dem krystallisirten Bor enthalten seyn, ohne dessen Krystallform zu ändern.

Diese Bemerkungen finden Anwendung auf das Aluminium, dessen Anwesenheit in dem Bor nach sehr veränderlichen Verhältnissen (von 0 bis 13 Proc.) niemals eine wahre chemische Verbindung anzeigt. Denn einem Gehalt z. B. von 13 Proc. würde die Formel AlB^8 entsprechen, was eine sehr unwahrscheinliche Zusammensetzung wäre. Diese neue Thatsache wird, wie wir hoffen, dazu beitragen, die Bedingungen erkennen zu lassen, unter welchen man die chemisch-einfachen Körper als isomorph betrachten kann; sie kann auch die von dem einen von uns schon ausgesprochene Ansicht unterstützen, nach welcher das Aluminium mit demselben Recht mit dem Kohlenstoff und dem Bor in eine Reihe zu setzen wäre, mit welchem das Antimon mit dem Phosphor und dem Stickstoff in eine Reihe gestellt wird.

XVIII. Ueber die Krystallform des diamantartigen Bors.

Eine Abhandlung über die Krystallform einiger Platinsalze, welche Hr. Quintino Sella kürzlich in den *Mem. della R. accad. della scienze di Torino, Ser. II, T. XVII* (1857) veröffentlicht hat ²⁾, enthält einen Zusatz über die Krystallform des diamantartigen Bors, aus welchem hier Folgendes mitgetheilt seyn mag.

- 1) In der That haben wir in einigen Arten des krystallisirten Bors Silicium nachweisen können.
- 2) Sie war mir bereits vom Hrn. Verf. übersandt, als ich die vorübergehende Arbeit der HH. Deville und Wöhler empfing. P.

Die untersuchten Krystalle stammten von Hrn. H. Sainte-Claire-Deville her und waren dem Verfasser von Hrn. Govi, Prof. der Physik am technischen Institut zu Florenz, übergeben worden. Sie saßen auf einem Stück porösen Aluminiums; die auf den äußeren Theilen dieser Unterlage sitzenden waren dunkelbraun, diejenigen dagegen, die in einem kleinen Risse des Aluminiums sich befanden, waren kaum braun gefärbt. Einige der Krystalle hielten ein Millimeter im Durchmesser, allein diejenigen, bei welchen eine Messung gelang, hatten im Maximum nur einen Durchmesser von einem Fünftel- oder Sechstel-Millimeter.

System: dimetrisch, $001, 101 = 29^\circ 57'$

Beobachtete Flächen: 100, 110, 111, 221

Winkel der Flächen:

	berechnet.	beobachtet.
100, 010 =	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$
100, 110 =	$45^\circ 0'$	$45^\circ 3'$
100, 111 =	$63^\circ 28'$	$63^\circ 24'$
100, 221 =	$52^\circ 56'$	
110, 111 =	$50^\circ 50'$	$50^\circ 56'$
110, $\bar{1}11$ =	90°	
110, 221 =	$31^\circ 32'$	$31^\circ 50'$
110, $\bar{2}21$ =	$90^\circ 0'$	
111, $\bar{1}1\bar{1}$ =	$101^\circ 39'$	$101^\circ 52'$
111, $\bar{1}11$ =	$53^\circ 4'$	$53^\circ 12'$
111, 221 =	$19^\circ 18'$	
221, $\bar{2}2\bar{1}$ =	$63^\circ 4'$	
221, $\bar{2}21$ =	$74^\circ 8'$	

Nach Naumann würde das Krystallsystem des Bors aus einer tetragonalen Pyramide entspringen, worin $\frac{OA}{OB} = a = 0,57619$, und die beobachteten Flächen wären $\infty P\infty, \infty P, P, 2P$, und die beobachteten Combinationen $P, \infty P\infty, \infty P, 2P$.

Nach Weiss wären $a:a:c:1:1:0,57619$ und die beobachteten Flächen: $a:\infty a:\infty c; a:a:\infty c; a:a:c; a:a2c$.

Nach Levy und Dufrenoy wäre die Grundform ein gerades Prisma mit quadratischer Basis, worin $b:h=1:0,57619$, und die Symbole der Flächen würden seyn $M, h', a', a\frac{1}{2}$.

Die Krystalle hatten die Gestalt kleiner Octaëder 111 (siehe Fig. 13 Taf. VII); ihre Seitenkanten sind abgestumpft durch die Flächen 110 und ihre Seitenecken durch die Flächen 100. Ausser diesen Flächen finden sich noch 221, Fig. 13, welche speciell den am wenigsten braun gefärbten Krystall darstellt, der gemessen werden konnte. Die Flächen 100 und auch 110 sind sehr glänzend. Die Flächen 221 sind zuweilen ein wenig gestreift, parallel der Fläche $[1\bar{1}0]$. Die Flächen 111, welche die wenigst entwickelten sind, haben eine schwache Krümmung, besonders bei den dunkelbraunen Krystallen.

Die einfachen Körper, deren Krystallform man kennt, belaufen sich auf ein und zwanzig, wie folgende Tafel zeigt, aus welcher auch hervorgeht, dass darunter vier dimorph sind.

Krystallsysteme der einfachen Körper.

Monometrisch	Dimetrisch	Trimetrisch	Rhomboëdrisch	Monoklinisch
Palladium, di- morph ¹⁾	Zinn		Palladium, di- morph	
Iridium, di- morph			Iridium, di- morph	
Platin			Wismuth	
Gold			Antimon	
Silber			Arsen	
Quecksilber			Tellur	
Blei				
Kupfer				
Eisen				
Phosphor				
	Bor	Schwefel, di- morph Jod		Schwefel, di- morph Selen
Kohle, di- morph				
Silicium ²⁾				
				Kohle, di- morph ³⁾

1) Siehe — für die nicht besonders bezeichneten Metalle — Rammelsberg, *krystallographische Chemie*.

2) Sénarmont, *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p. 169*. (Auch diese Ann. Bd. 97, S. 644.)

3) N. A. E. Nordenskiöld (*Ann. Bd. 96, S. 110*).

Das Zinn war bisher unter den einfachen Körpern der einzige, den man als dimetrisch kannte, neben ihn stellt sich nun das Bor. Untersucht man die von Miller ¹⁾ bestimmte Form des Zinns, welche in Fig. 14 Taf. VII abgebildet ist, so findet man den Winkel $110 f = 31^{\circ} 26'$, während beim Bor der Winkel $110, 221 = 31^{\circ} 32'$ ist.

Daraus folgt, daß Bor und Zinn isomorph sind. Ihre Krystalle haben auch dasselbe allgemeine Ansehen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die complicirten Zwillinge, welche Miller beim Zinn beschrieben hat, auch diejenigen sind, welche beim Bor vorkommen. Das entwickeltste Octaëder beim Bor ist daher identisch mit dem entwickeltsten beim Zinn. Wollte man der Fläche f Fig. 14 Taf. VII das Zeichen 221 geben, so würde 332 das Zeichen der Fläche e seyn.

Diese Identität in der Form des Zinnes und des diamantartigen Bors ist überraschend, weil das Bor und das Zinn keine große Analogie in ihren Verbindungen zeigen. Zwar scheinen die neuen Untersuchungen von Hofmann ²⁾ zu zeigen, daß das Aequivalent des Titans modificirt werden müsse, weil die Titansäure durch die Formel TiO_2 auszudrücken sey. Da nun das Zinnoxid isomorph ist mit der Titansäure, sowohl im Zustande des Rutils, als in dem des Brookits, wenn es nach der Methode von Daubrée bereitet ist, so müssen wir daraus schließeln, daß es dargestellt werde durch die Formel SnO_2 . Die Zinnsäure würde also mit der Borsäure BO_2 in eine und dieselbe Gruppe kommen, aber dieß scheint bisher noch nicht von den Chemikern angenommen zu werden. Wegen des Krystallwassers kann auch aus den bisher bestimmten Krystallformen der zinnsauren und der borsaauren Salze nichts geschlossen werden.

Es wäre übrigens nicht unwahrscheinlich, daß in den gewöhnlichen Verbindungen die Moleculé des Bors anders

1) Rammelsberg, *krystallogr. Chém.* S. 14.

2) *Sur le bromure de Titaniun. Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p. 164.* Auch in diesen *Annal.* Bd. 97, S. 510. P.

Nach Levy und Dufrenoy wäre die Grundform ein gerades Prisma mit quadratischer Basis, worin $b:h=1:0,57619$, und die Symbole der Flächen würden seyn $M, h', a', a\frac{1}{2}$.

Die Krystalle hatten die Gestalt kleiner Octaëder 111 (siehe Fig. 13 Taf. VII); ihre Seitenkanten sind abgestumpft durch die Flächen 110 und ihre Seitenecken durch die Flächen 100. Aufser diesen Flächen finden sich noch 221, Fig. 13, welche speciell den am wenigsten braun gefärbten Krystall darstellt, der gemessen werden konnte. Die Flächen 100 und auch 110 sind sehr glänzend. Die Flächen 221 sind zuweilen ein wenig gestreift, parallel der Fläche $[1\bar{1}0]$. Die Flächen 111, welche die wenigst entwickelten sind, haben eine schwache Krümmung, besonders bei den dunkelbraunen Krystallen.

Die einfachen Körper, deren Krystallform man kennt, belaufen sich auf ein und zwanzig, wie folgende Tafel zeigt, aus welcher auch hervorgeht, dafs darunter vier dimorph sind.

Krystallsysteme der einfachen Körper.

Monometrisch	Dimetrisch	Trimetrisch	Rhomboëdrisch	Monoklinisch
Palladium, dimorph ¹⁾ Iridium, dimorph Platin Gold Silber Quecksilber Blei Kupfer Eisen Phosphor Kohle, dimorph Silicium ²⁾	Zinn Bor	 Schwefel, dimorph Jod	Palladium, dimorph Iridium, dimorph Wismuth Antimon Arsen Tellur	 Schwefel, dimorph Selen Kohle, dimorph ³⁾

1) Siehe — für die nicht besonders bezeichneten Metalle — Rammelsberg, *krystallographische Chemie*.

2) Sénarmont, *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII*, p. 169. (Auch diese *Ann.* Bd. 97, S. 644.)

3) N. A. E. Nordenskiöld (*Ann.* Bd. 96, S. 110).

Das Zinn war bisher unter den einfachen Körpern der einzige, den man als dimetrisch kannte, neben ihn stellt sich nun das Bor. Untersucht man die von Miller ¹⁾ bestimmte Form des Zinns, welche in Fig. 14 Taf. VII abgebildet ist, so findet man den Winkel $110 f = 31^{\circ} 26'$, während beim Bor der Winkel $110, 221 = 31^{\circ} 32'$ ist.

Daraus folgt, daß Bor und Zinn isomorph sind. Ihre Krystalle haben auch dasselbe allgemeine Ansehen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die complicirten Zwillinge, welche Miller beim Zinn beschrieben hat, auch diejenigen sind, welche beim Bor vorkommen. Das entwickeltste Octaëder beim Bor ist daher identisch mit dem entwickeltsten beim Zinn. Wollte man der Fläche f Fig. 14 Taf. VII das Zeichen 221 geben, so würde 332 das Zeichen der Fläche e seyn.

Diese Identität in der Form des Zinnes und des diamantartigen Bors ist überraschend, weil das Bor und das Zinn keine große Analogie in ihren Verbindungen zeigen. Zwar scheinen die neuen Untersuchungen von Hofmann ²⁾ zu zeigen, daß das Aequivalent des Titans modificirt werden müsse, weil die Titansäure durch die Formel TiO_3 auszudrücken sey. Da nun das Zinnoxid isomorph ist mit der Titansäure, sowohl im Zustande des Rutils, als in dem des Brookits, wenn es nach der Methode von Daubrée bereitet ist, so müssen wir daraus schließen, daß es dargestellt werde durch die Formel SnO_3 . Die Zinnsäure würde also mit der Borsäure BO_3 in eine und dieselbe Gruppe kommen, aber dieß scheint bisher noch nicht von den Chemikern angenommen zu werden. Wegen des Krystallwassers kann auch aus den bisher bestimmten Krystallformen der zinnsauren und der borsäuren Salze nichts geschlossen werden.

Es wäre übrigens nicht unwahrscheinlich, daß in den gewöhnlichen Verbindungen die Moleculé des Bors anders

1) Rammelsberg, *krystallogr. Chém.* S. 14.

2) *Sur le bromure de Titanium. Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p. 164.* Auch in diesen *Annal.* Bd. 97, S. 510. P.

gruppiert wären wie sie es in den diamantartigen Bor sind. Die verschiedenen isomorphen Zustände, in welchen Wöhler und Sainte-Claire-Deville das Bor erhalten haben, und besonders der graphitähnliche, bestätigen die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese.

XIX. Ueber eine Erscheinung bei plötzlich, aber schwach geändertem Luftdruck;
von F. G. Schaffgotsch.

Dafs das Quecksilber eines im Zimmer hängenden Barometers durch Oeffnen oder Schliesen der Thüre in Bewegung geräth, ist bekannt. Ebenso und ganz besonders deutlich zeigt der Wasserspiegel in einem senkrechten Glasrohr die jedesmalige Bewegung der Thüre an, wenn das Rohr, wie ein Luftthermometer, oben durch eine angeblasene geschlossene Kugel begränzt ist, mit dem unteren offenen Ende aber in Wasser taucht, das man durch vorübergehende Erwärmung der Kugel ein wenig in das Rohr hineingetrieben hat, so dafs der innere Wasserstand über dem äufseren liegt. Das Rohr mag beispielsweise 5 Millimeter, die Kugel 5 Centimeter weit seyn. Der Thürflügel mufs rasch und ruckweise, aber wenig bewegt werden, so dafs das Schlofs etwa 2 Centimeter durchläuft.

Man könnte wohl meinen, dafs durch Oeffnen der Fenster zwischen Thüre und Druckmesser die Wirkung verschwände. So ist es aber nicht; denn die kleine Vorrichtung wiederholt die Bewegungen der Thüre auch dann mit der Sicherheit eines Telegraphen. Die gesammte Fläche der geöffneten Fenster kann viel gröfser seyn, als der Thürflügel und da die Wirkung so stark ist, so würde man sie wahrscheinlich auch noch am Ende eines sehr langen Ganges wahrnehmen.

Zu gleichem Zwecke kann auch eine kleine, wenige Millimeter hohe Gasflamme dienen, nur sind ihre Anzeigen umgekehrt, d. h. steigt im Druckmesser die Wassersäule, so verkürzt sich die Flamme, sinkt hingegen die Wassersäule, so verlängert sich die Flamme, je nachdem die plötzlich verdichtete oder verdünnte Zimmerluft die Ausströmung des Gases für den Augenblick verlangsamt oder beschleunigt. Die Veränderung der Flamme hat mit einer Bewegung durch Zugluft nichts gemein.

Man muß annehmen, daß die Verdichtung oder Verdünnung in keinem Zeittheile die ganze Luftmasse des Zimmers gleichmäßig betrifft, sondern daß sie von der dem Thürflügel anliegenden senkrechten Luftschicht aus, wo sie entsteht, sich durch Wellenbewegung weiter verbreitet.

XX. *Nachtrag zu den im vorigen Hefte beschriebenen photometrischen Untersuchungen;*
von F. Zöllner.

Da sich über die Art der früher (S. 392 dieses Bandes) von mir beschriebenen Farbenveränderungen einige Bedenken erhoben haben, so mag es erlaubt seyn, hier einige Versuche mitzutheilen, durch welche ich sie beseitigt zu haben glaube.

Zu diesem Zwecke untersuchte ich die alkoholische Lösungen der Alkanna, des Gummigutts und des Grünspans mittelst Lackmuspapier auf ihre basische und saure Reaction, wobei sich die beiden erstgenannten Lösungen als indifferent, die letztere als schwach basisch erwies. Es kam somit darauf an, das Verhalten der Alkanna- und Gummiguttlösung gegen eine Basis zu untersuchen, um die bloß durch alkalische Reaction des Grünspans in jenen Lösungen bedingten Farbenveränderungen gehörig berücksichti-

gen zu können. Durch einen geringen Zusatz von Kalilösung färbte sich die rothe Alkannalösung schön blau, die des Gummigutts ging aus Gelb in Orange über. — Der Farbentheorie gemäß mußte aber auch die blau-grüne Lösung des Grünspans mit der rothen der Alkanna gemischt eine blaue Färbung zeigen, und in der That, sowohl bei einer kreuzweisen Uebereinanderlegung der beiden gefüllten Reagenzgläser als auch bei der Mischung erschien das erwartete Blau und zwar fast vollkommen ebenso, wie das durch Kali erzeugte, so daß man zweifelhaft seyn konnte, ob dieses Blau aus der Farbentheorie oder aus der alkalischen Reaction des Grünspans zu erklären sey, oder endlich, was am wahrscheinlichsten war, beides zugleich wirkte. Um die physikalische Wirkung von der chemischen zu trennen, versetzte ich die beiden blaugefärbten Lösungen mit Essigsäure. Das durch Kali erzeugte Blau verwandelte sich hierbei augenblicklich wieder in Roth, während die mit Alkanna versetzte Grünspanlösung unverändert ihr Blau bewahrte. — Nachdem so die Wirkung einer *Basis* auf die drei ursprünglichen Lösungen ermittelt war, wurden dieselben auf ihr Verhalten gegen *Säure* und zwar ausschließlich gegen Essigsäure untersucht; alle drei erwiesen sich hierbei rücksichtlich ihrer Farbe als vollkommen indifferent. Die auf diese Weise angesäuerten Lösungen benutzte ich zu den Mischungen, und beobachtete hierbei genau dieselben Farben, welche das durchgelassene Licht bei kreuzweiser Uebereinanderlegung der Gläser vor der Mischung zeigte. Wie schon bemerkt, gab die rothe mit der grünen Lösung gemischt eine blaue, und sobald diese mit der ziemlich stark verdünnten gelben versetzt wurde, trat eine vollkommen durchsichtig graue Färbung ein, die sich natürlich bei zunehmender Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht dem schwarzen nähern mußte.

Daß diese der Theorie entsprechenden Farbenveränderungen nicht Folge einer chemischen Reaction seyn können, beweisen, wie ich glaube, die angeführten Versuche, indem eine derartige Wirkung auf den Gegensatz zwischen

basischen und sauren Eigenschaften der gemischten Lösungen zurückgeführt werden müßte, wie dies z. B. bei der schwarzen Dinte der Fall ist, wo sich eine organische Säure mit einer anorganischen Basis verbindet. Sollte sich nun aber auch wirklich nach längerem Stehen der Mischung durch irgend welche Einwirkung (etwa durch Verdunstung des Lösemittels) ein Niederschlag bilden, so wäre dies noch kein Argument gegen die Beweiskraft des Versuchs, da es hierbei nur darauf ankommt, ob die *unmittelbar bei der Mischung stattfindenden* Farbenveränderungen aus chemischen oder physikalischen Principien erklärt werden müssen.

XXI. Berichtigung der Schlufsworte des Herrn E. Edlund über das telegraphische Gegensprechen; von W. Siemens.

Hr. Edlund hält meiner »Beantwortung« seiner »Bemerkungen« gegenüber, drei seiner Angriffspunkte aufrecht und zwingt mich dadurch und noch mehr durch den abfertigenden Ton seiner Schlufsworte zu einer kurzen aber hoffentlich verständlichen Berichtigung.

Obschon ich Hrn. Edlund zugegeben habe, daß Gleichgewichtsspiralen von geringerem Widerstande wie dem der Leitung in mancher Hinsicht vortheilhafter sind und wiederholt angeführt habe, daß Halske und ich nur auf Grund gemachter vergleichender Versuche von unserer ursprünglichen Construction, bei welcher wir Gleichgewichtsströme von größerer Stärke benutzten, später abgewichen sind, bemüht sich Hr. Edlund abermals die Vorzüge derselben hervorzuheben. Ich führte in meiner »Beantwortung« an, daß der *extra-current* der Magnetspiralen, die, auch bei langen oberirdischen Leitungen auftretenden, Ladungsströme und die stets mehr oder weniger unvollkommene Isolirung

der Drähte bei der theoretischen Vergleichung beider Constructionen in Betracht gezogen werden müßten, und erklärte, daß die Frage zu complicirt sey um auf andere Weise als durch vergleichende Versuche entschieden werden zu können. Herr Edlund berücksichtigt in seinen »Schlußworten« nur den Einwand der unvollständigen Isolirung der Leitungen, giebt zwar zu, daß sie den Nachtheil großer Gleichgewichtsspiralen zum Theil compensirte, behauptet aber, daß sie auf den dortigen Linien nur gering sey, und belehrt mich, daß man die Erscheinungen des galvanischen Stromes hinreichend kenne, um die Wirkungen verschiedener Spiralen im Voraus berechnen zu können.

Da Hr. Edlund nur einen der von mir angeführten Gründe berücksichtigt hat, und da gerade die unvollkommene Isolirung der Leitungen und die mit ihr zusammenhängenden Uebergangsströme von einer Leitung zur anderen nebst dem nachtheiligen Einflusse des *extra-currents* die allgemeinere Benutzung des Gegen- wie des Doppelsprechens vereitelt haben, so hat die Frage ob ein größerer oder geringerer Gleichgewichtswiderstand zweckmäßiger ist augenblicklich kein practisches Interesse mehr und es lohnt sich nicht der Mühe eingehendere Rechnungen darüber anzustellen.

Hr. Edlund ist damit einverstanden, daß man bei Gleichgewichtsspiralen von geringerem Widerstande die Kette verstärken müsse um den Linienstrom eben so stark zu machen wie im anderen Falle. Er nennt diese Verstärkung unbedeutend. Ich behauptete, sie »komme mehr in Betracht«, wenn die Isolation der Leitung schlecht sey. Hr. Edlund sagt, es sey ihm unmöglich einzusehen, was ich damit habe sagen wollen. Geht die Hälfte des Stromes durch Nebenschließungen verloren, so muß die Kette doppelt so stark werden, damit der ankommende Strom die nöthige Stärke bekommt. Mußte man bei gut isolirten Leitungen daher z. B. die Kette um 10 Zellen vergrößern, wenn man Gleichgewichtsdrähte von geringerem

Widerstande benutzte, so muß man sie um 20 vergrößern, wenn die Hälfte des Stromes verloren geht. Da nun ein Mehrverbrauch von 20 Zellen mehr in Betracht kommt, wie ein Mehrverbrauch von 10 Zellen, so kann die Richtigkeit meiner Behauptung wohl nicht in Abrede gestellt werden. Uebrigens wird die Zahl 20 noch vergrößert, wenn man den Widerstand der hinzugesetzten Zellen berücksichtigt.

Hr. Edlund giebt mir schliesslich den Rath, seine Rechnung, welche beweisen soll, daß die durch die Polarisation der Kette herbeigeführte Schwächung des Linienstromes durch die Verstärkung des Stromes der Kette nicht vermehrt würde, noch einmal durchzulesen und hofft, daß ich sie dann verstehen würde.

Ich bediente mich des Ausdrucks, sie sey mir unverständlich geblieben nur deshalb, weil ich glaubte, Hr. Edlund habe den in derselben begangenen Fehler nur übersehen und es sey genügend ihn darauf aufmerksam zu machen. Da er aber die Richtigkeit seiner Rechnung wiederholt aufrecht erhält und behauptet, die meinige beweise nur seine Voraussetzung, so kann ich ein näheres Eingehen auf die vorliegende, sehr einfache physikalische Frage nicht ferner vermeiden.

Der Strom einer unconstanten Kette theilt sich in zwei Zweige, von denen der eine die Leitung, der andere einen Zweigdraht durchläuft. Dieser Zweigdraht hat in dem einen der beiden betrachteten Fälle gleichen Widerstand wie die Leitung, im anderen einen bedeutend geringeren. Die Kette ist im zweiten Falle um so viel verstärkt, daß der *anfängliche* Linienstrom eben so groß ist wie im ersten Falle. Hr. Edlund will nun durch seine Rechnung beweisen, daß die Schwächung des Linienstroms durch die Polarisation der Kette in beiden Fällen ganz gleich sey, obgleich die Polarisation proportional dem Strome der Kette, mithin im zweiten Falle weit größer sey wie im ersteren. Er sagt in seinen »Bemerkungen« Bd. VIII, S. 636:

»Ist der Widerstand der Nebenschließung dem der ganzen Linie gleich, so geht die Hälfte des Stromes zur

nächsten Station über. Wir können mithin den ganzen Strom mit zwei und jeden seiner beiden Theile mit 1 bezeichnen. Wird die Polarisation der Kette mit $2p$ bezeichnet, so wird dadurch in dem nach der entfernten Station gehenden Strome eine Schwächung erzeugt, die *gleich* p ist« etc.

In »diesem« gleich p liegt der Irrthum der Rechnung. Die Schwächung ist nicht *gleich* p , sondern *proportional* $2p$. Ist also im zweiten Falle die Polarisation gleich $2np$, wie Hr. Edlund annimmt, so verhalten sich die Stromschwächungen in beiden Fällen wie $2p:2np$, mithin wie $1:n$ oder wie die Stromstärken der Kette.

Da diese, von mir in meinen »Bemerkungen« schon ausgeführte Rechnung Hrn. Edlund nicht von der Unrichtigkeit der seinigen überzeugt hat, so will ich das gesuchte Verhältniß der Stromschwächungen noch in einer allgemeineren Form entwickeln.

Es sey s und s' die anfängliche und endliche Stromstärke in dem einen, s und s'' dieselbe im zweiten Falle, so ist $\frac{s-s'}{s-s''}$ das gesuchte Verhältniß der Stromschwächungen.

Besteht nun die Kette im ersten Falle aus n , im zweiten aus m Zellen, von denen jede die elektromotorische Kraft e hatte; wird ferner der Widerstand der Leitung, des Zweigdrahtes und der Kette in einem Falle mit l , w und W , im zweiten mit w , w' und W' , ferner die Polarisation einer Zelle jeder Kette mit p und p' bezeichnet, so ist:

$$s = ne \frac{w}{lw + lW + wW} = neW \text{ und}$$

$$s = me \frac{w'}{lw' + lW' + wW'} = meW'$$

woraus $nW = mW'$, ferner

$$s' = (ne - np)W$$

$$s'' = (me - mw)W' \text{ und}$$

$$\frac{s-s'}{s-s''} = \frac{npW}{mp'W'} = \frac{p}{p'}.$$

Die Stromschwächungen verhalten sich daher wie die

Polarisation gleicher Zellenzahlen der benutzten Ketten oder wie die endlichen Stromstärken der Ketten.

Vielleicht hat Hr. Edlund durch $2p$ und $2np$ nicht die Polarisationen selbst, sondern die für sie zu substituierenden, gleiche Stromschwächungen erzeugenden, Gegenströme bezeichnen wollen, ohne zu bedenken, daß dieselben in Schließungsbögen von verschiedenem Widerstande auftreten, sich mithin umgekehrt wie die Quadrate derselben verhalten.

XXII. Stereoskop mit beweglichen Bildern.

Hr. J. G. Halske, mit Hrn. W. Siemens Gründer und Besitzer der durch ihre großartigen Leistungen rühmlichst bekannten Telegraphenbau-Anstalt hieselbst, hat mir kürzlich eine stereoskopische Zeichnung von seiner Erfindung übergeben, die einen Weg eröffnet, welcher, weiter verfolgt, gewiß noch zu mancher Anwendung von überraschender Wirkung führen wird. Sie beschränkt sich bis jetzt nur auf einen einfachen Fall, zeigt aber deutlich wie man zu verfahren habe, um von einem einzigen Paar Figuren, deren Theile die gehörige Verschiebbarkeit besitzen, sowohl ein vertieftes als ein erhobenes stereoskopisches Bild zu erhalten, und den Uebergang von dem einen zum andern beobachten zu können.

Bekanntlich erhält man von einem Figurenpaar, wie das No. 1, wenn man es in das Stereoskop bringt, oder

No 1.



auch mit bloßen Augen gehörig betrachtet, den Eindruck eines erhobenen Kegels, und von No. 2 den eines ver-

No. 2.



tieften. Hr. Halske's Zeichnung ist nun so eingerichtet, daß sich, durch eine ähnliche Vorkehrung wie man sie bei Neujahrswünschen findet, die kleinen Kreise in Richtung der Linie, welche die Mittelpunkte der großen verbindet, verschieben lassen, so daß man Fig. 1 in Fig. 2 verwandeln kann und umgekehrt. Dabei geht der erhobene stereoskopische Kegel in einen vertieften über, und dazwischen, wenn die Mittelpunkte der kleinen Kreise mit denen der großen zusammenfallen, sieht man eine plane Figur.

Auch ein Drehen der Zeichnungen in der Ebene des Papiers bringt ähnliche überraschende Erscheinungen hervor.

XXIII. *Reinigung missfarbig gewordener silberner Gegenstände; von Rud. Böttger.*

Mir ist es gelungen, *silberne* Gegenstände aller Art, welche durch die Zeit so missfarbig, und durch Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen zum Theil so angelauten waren, daß ihre vollständige Säuberung und Reinigung auf keine Weise, selbst nicht durch den bekannten Sud der Silberarbeiter gelingen wollte, auf *elektrolytischem* Wege in einer unglaublich kurzen Zeit völlig wieder wie neu herzustellen. Zu

dem Ende bringt man eine gesättigte Lösung von Borax in Wasser, oder eine Aetzkallilauge von mäßiger Concentration; in heftiges Sieden, und taucht hierin die in ein siebartig durchlöcheretes Gefäß von Zink gelegten milchfarbigen Gegenstände ein. Wie durch einen Zauber sieht man da die grauen und schwarzen, größtentheils aus einem dünnen Anfluge von Schwefelsilber bestehenden Stellen verschwinden und die Gegenstände im schönsten Silberglanze wieder hervortreten. In Ermangelung eines Zinksiebes läßt sich derselbe Zweck auch dadurch erreichen, daß man die in eine der genannten siedenden Flüssigkeiten eingetauchten Gegenstände an verschiedenen Stellen mit einem Zinkstäbchen berührt. (Aus dem Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt v. 1856; vom Verfasser mitgetheilt.)

XXIV. *Einsenkung von Central-Australien.*

(Aus einem Briefe des Dr. J. Palacky in Prag an
Prof. C. Ritter hieselbst.)

— Die Angabe Sturt's, daß der Torrenssee unter dem Meere liege, brachte mich auf den Gedanken, daß Central-Australien sehr tief liegen müsse. Ich fand leider keine andere Angabe als in Sturt, Bd. II, S. 299, wo, bei Cannedy's Route am Victoriafluß, erzählt wird, daß unter $25^{\circ} 55' 37''$ und $142^{\circ} 24'$ das Wasser im Lager (bei 64° F. Lufttemperatur) bei 214° F. gekocht habe. Prof. Coristka, der die Höhenmessungen unserer geologischen Reichs-Anstalt vornimmt, unterzog sich, auf meine Bitte, der Berechnung dieser Daten und fand, daß, wenn dieselben richtig sind, dieser Punkt 306 Meter unter dem Meere liege.

**XXV. Berichtigung zu der Abhandlung
von Th. Simmler und H. Wild.**

Durch Versehen beim Abschreiben sind ein Paar Formeln in dieser Abhandlung unrichtig dargestellt.

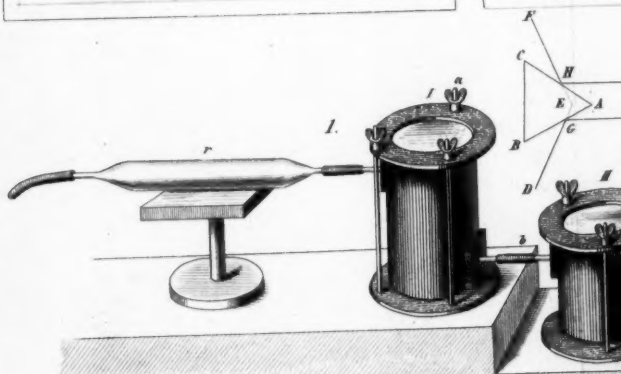
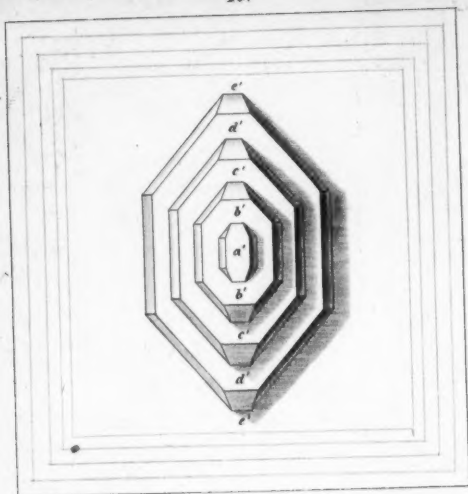
Auf Seite 227 (Heft 2 dieses Bandes) soll die erste Formel heißen:

$$Q_1 = \frac{8u_0 g h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\cos \frac{(2p+1)\pi}{4h} (h_2 + h_1) \cos \frac{(2p+1)\pi}{4h} (h_2 - h_1)}{(2p+1)^2} \times \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right\},$$

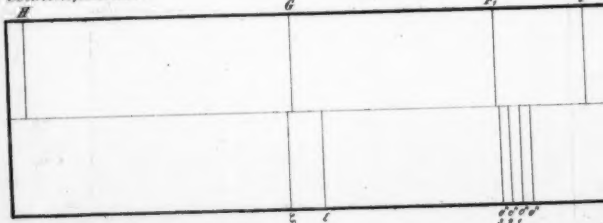
und die Gleichung (10) auf derselben Seite soll ersetzt werden durch folgende:

$$Q = \frac{4V_3 u_0 g h}{\pi^2} \left\{ \cos \frac{\pi}{10} \cdot \left(1 - \frac{1}{11^2} - \frac{1}{19^2} - \dots \right) + \right. \\ \left. + \cos \frac{3\pi}{10} \cdot \left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{13^2} - \frac{1}{17^2} - \dots \right) - \right. \\ \left. - \cos \frac{\pi}{10} e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{7^2} \cos \frac{3\pi}{10} \cdot e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T} + \dots \right\}.$$



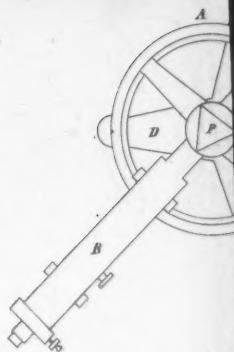
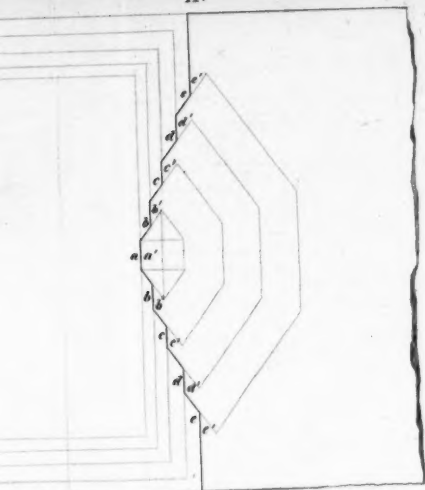


Sonnenspectrum.

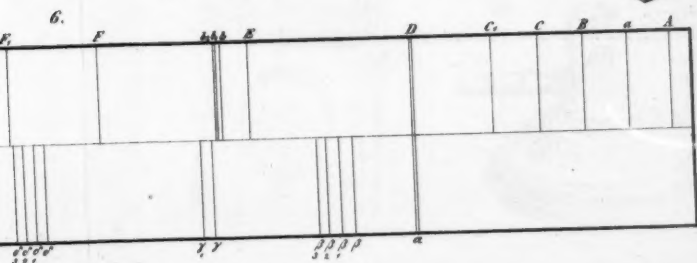
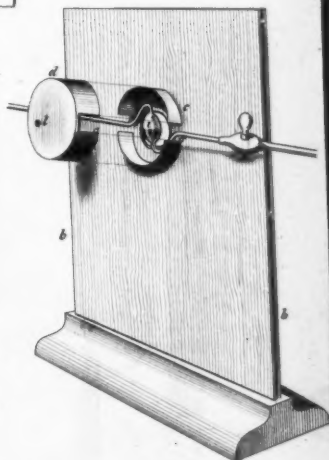
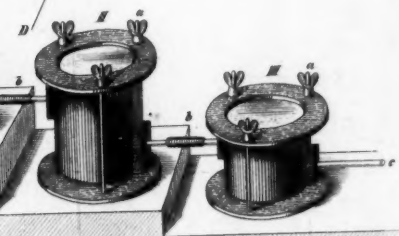
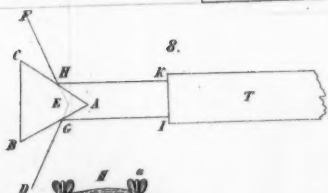


Kohlenwasserstoff-Spectrum

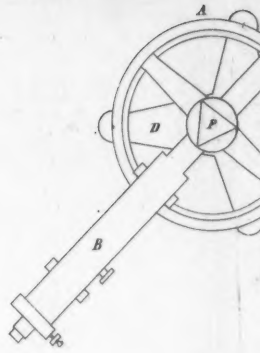
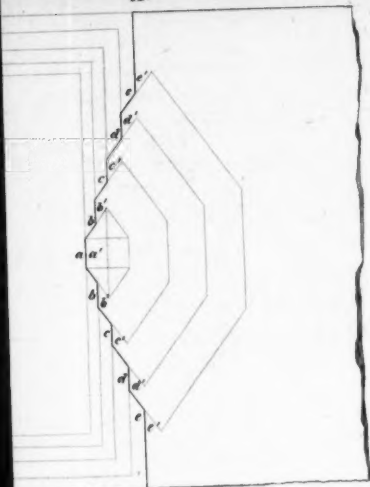
11.



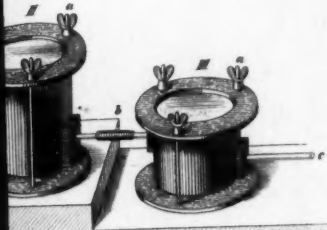
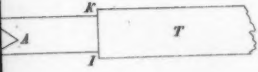
3.



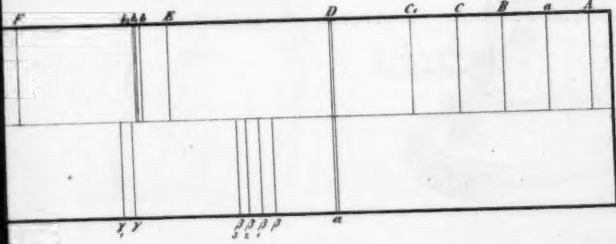
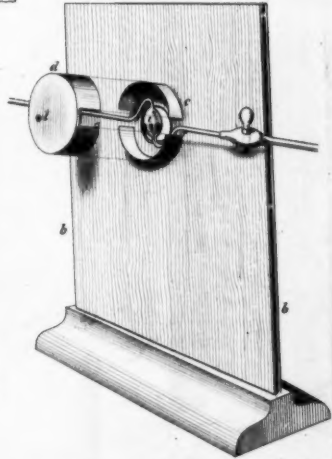
II.

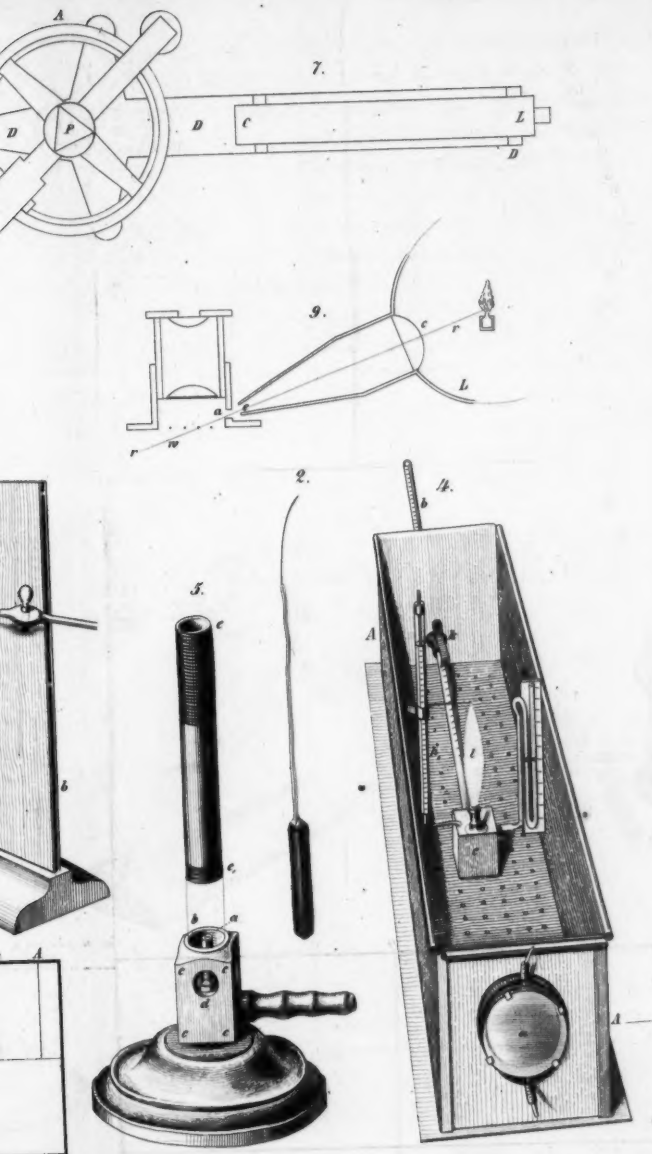


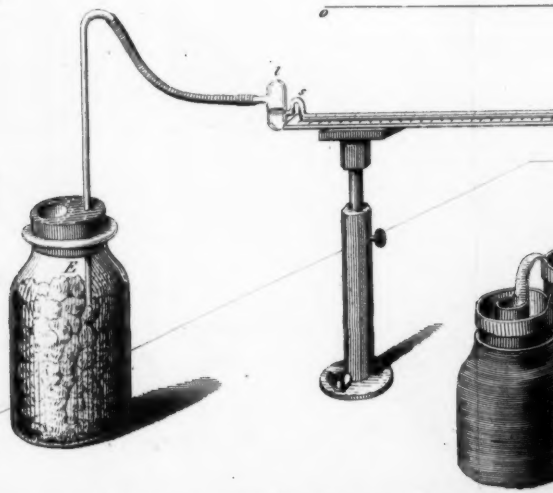
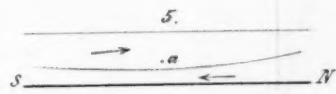
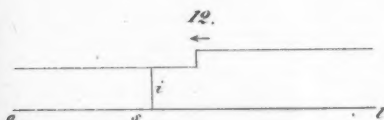
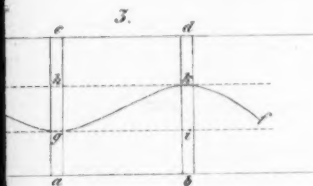
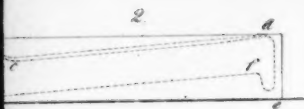
8.

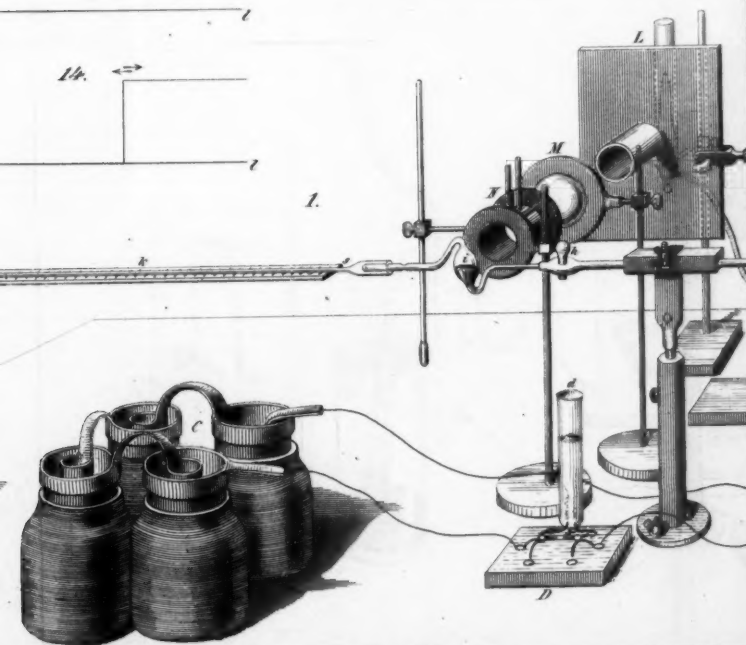
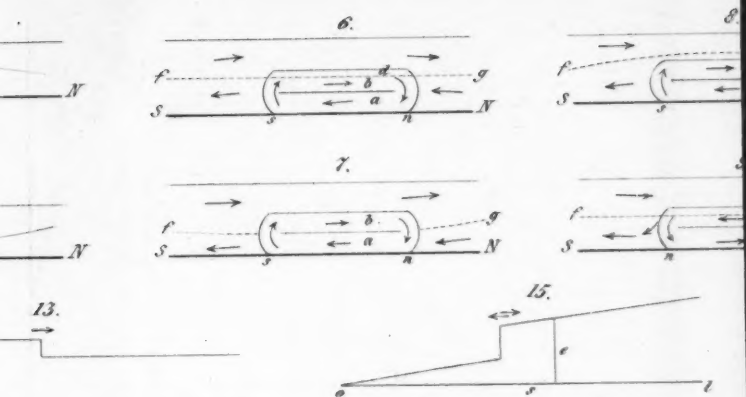


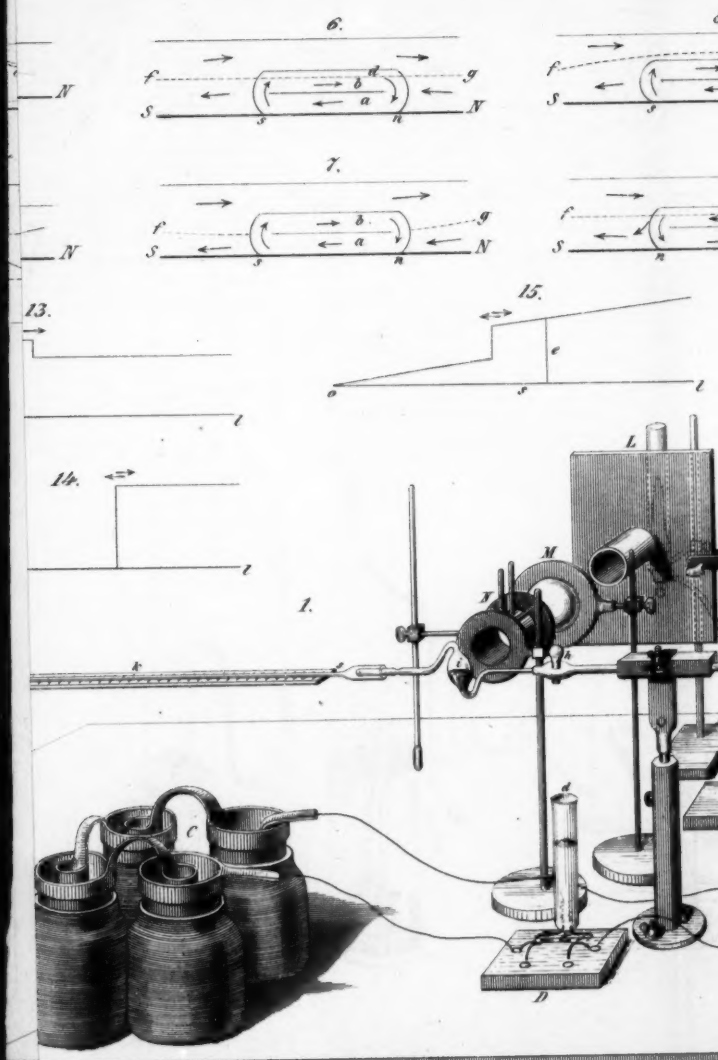
3.

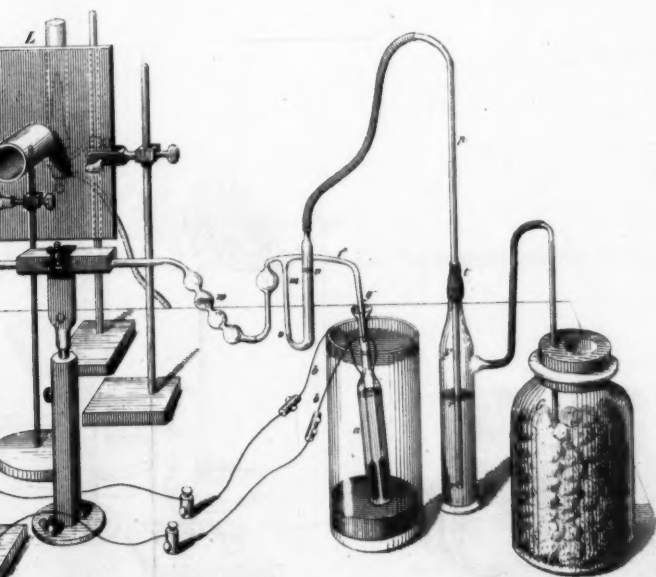
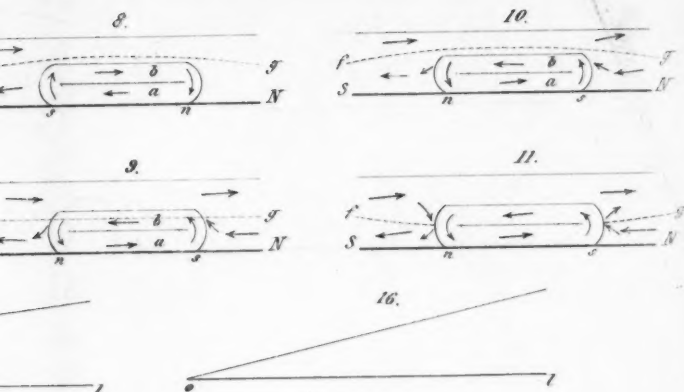


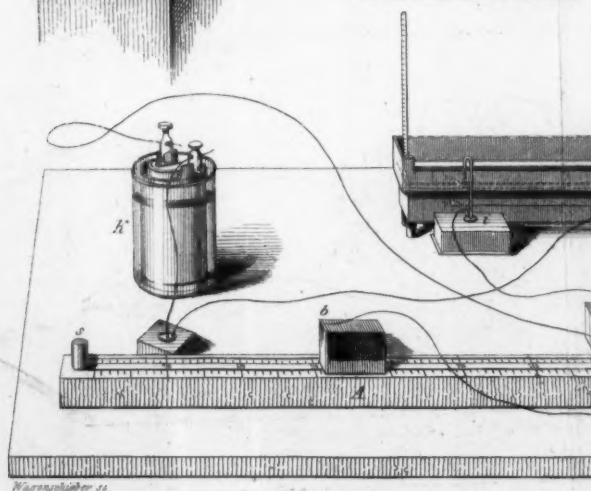
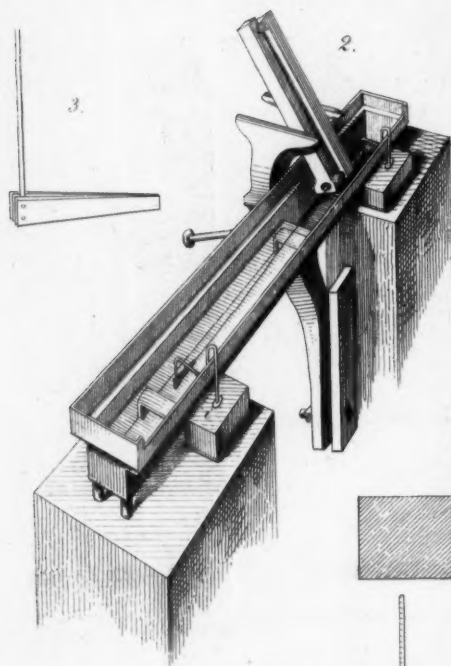




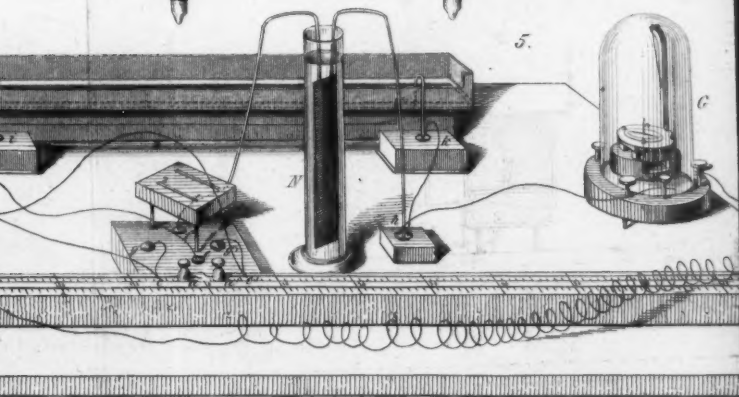
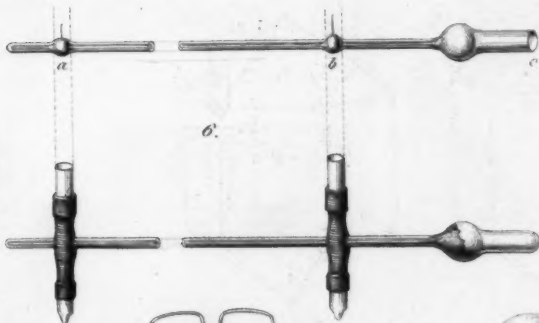
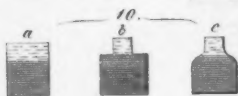
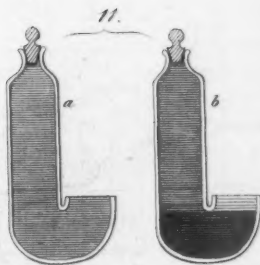
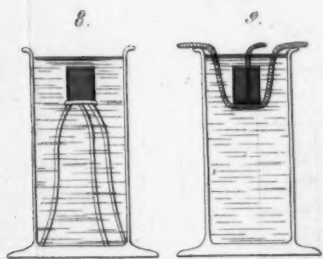


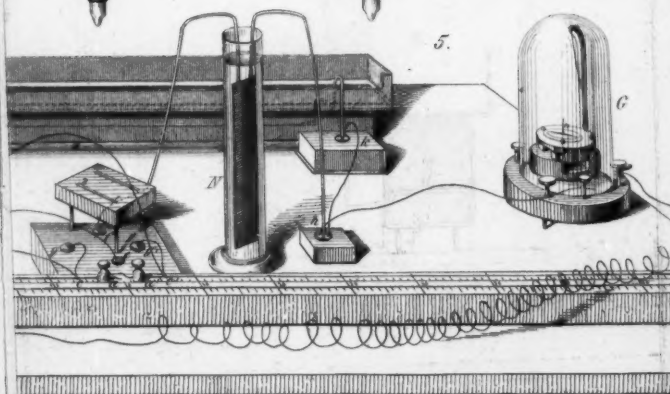
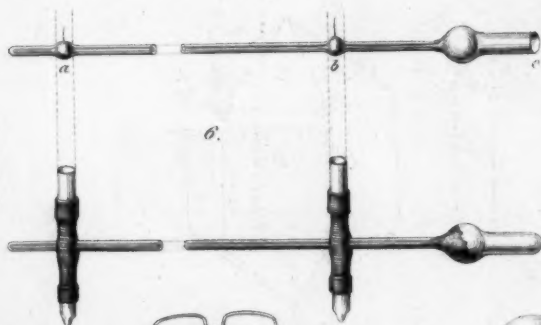
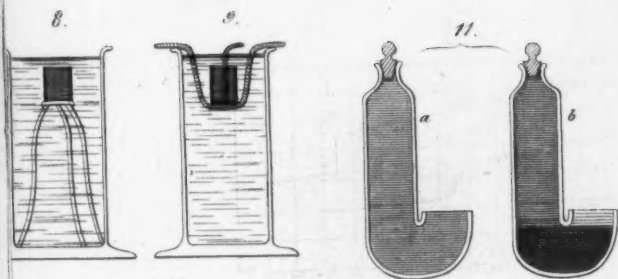


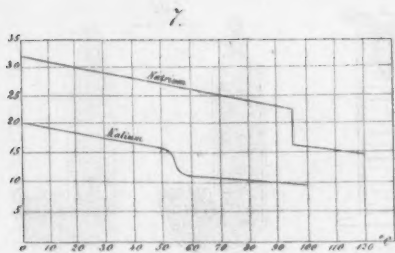




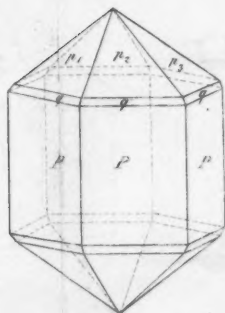
Wagonschleifer 22



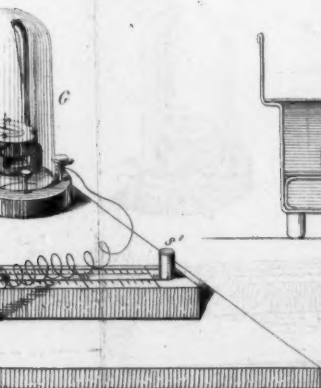
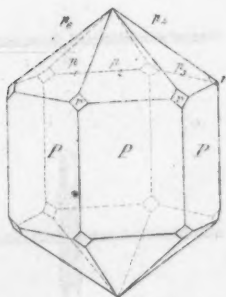


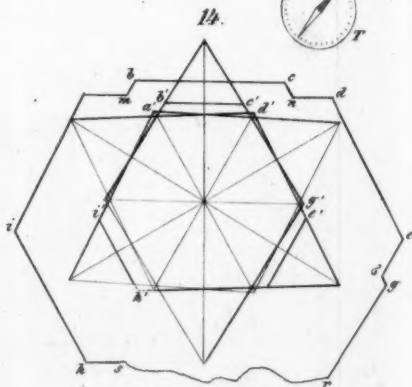
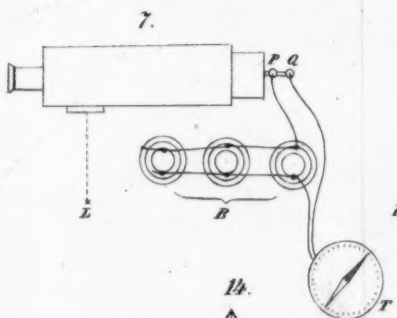
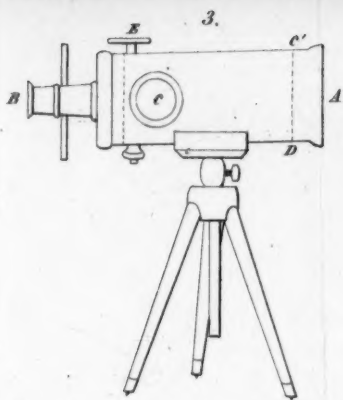
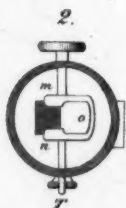
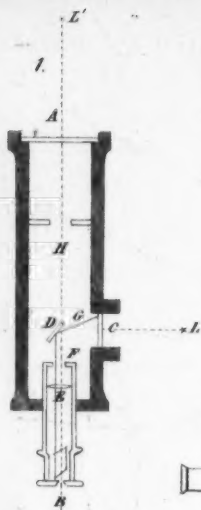


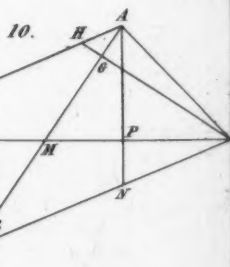
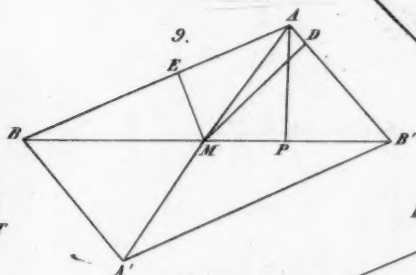
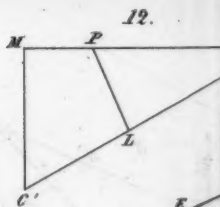
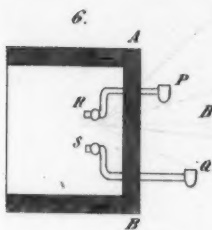
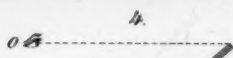
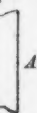
12.



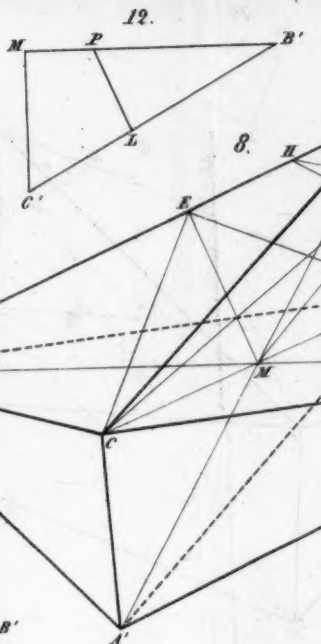
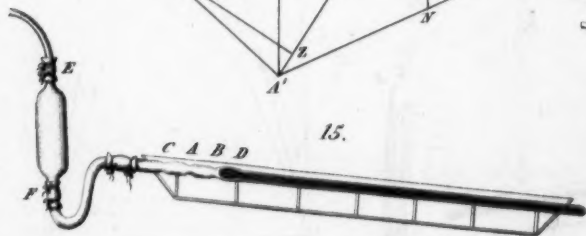
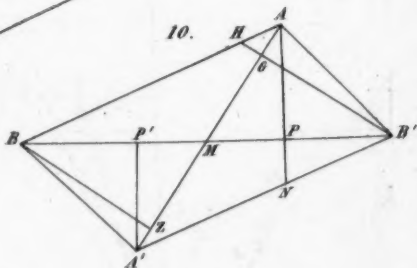
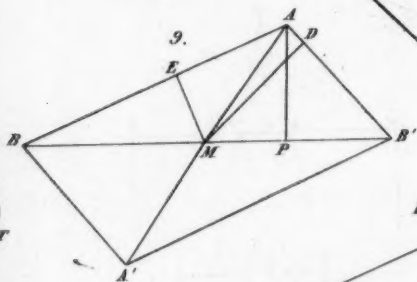
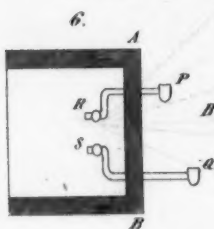
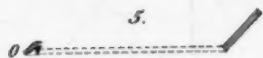
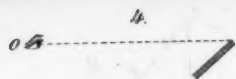
13.







A



16.

Fig. I.

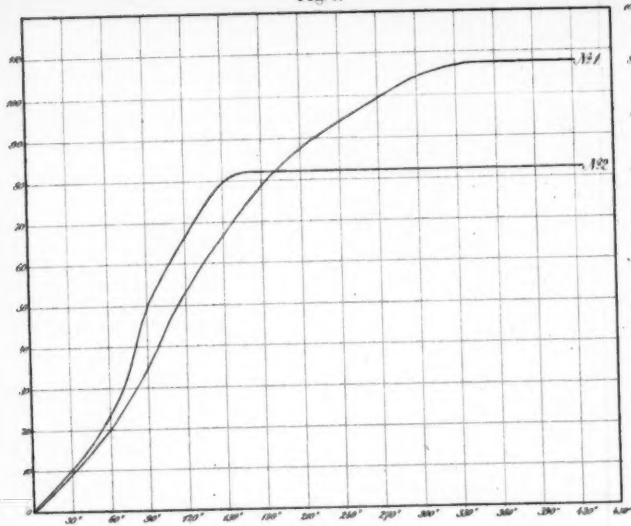


Fig. II.

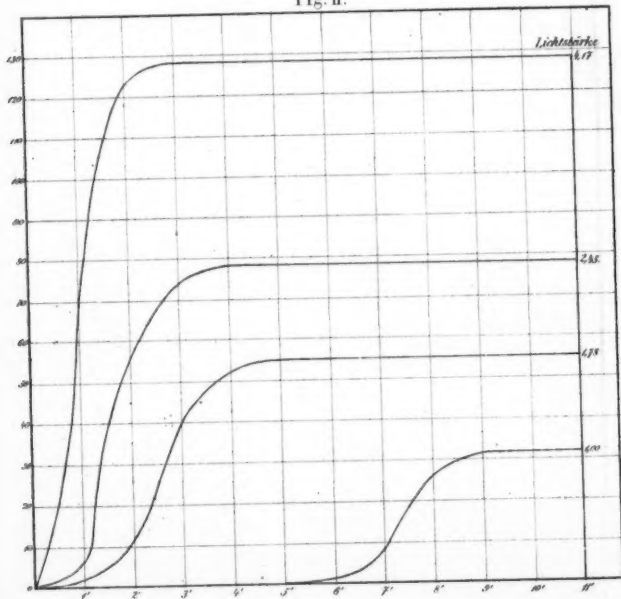


Fig. VII.

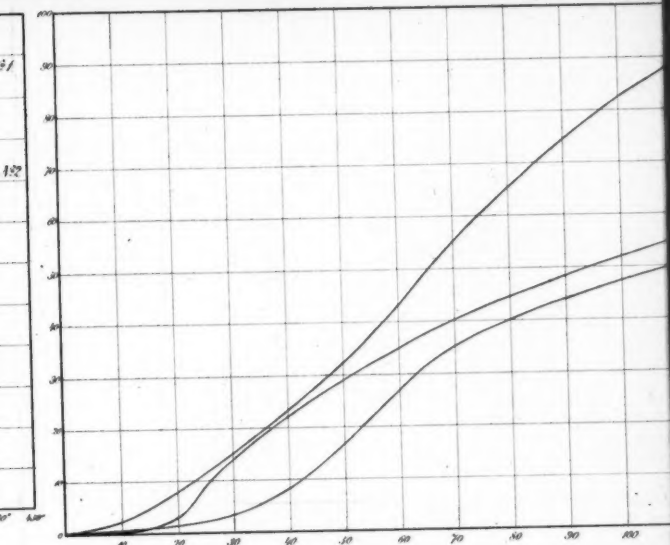


Fig. V.

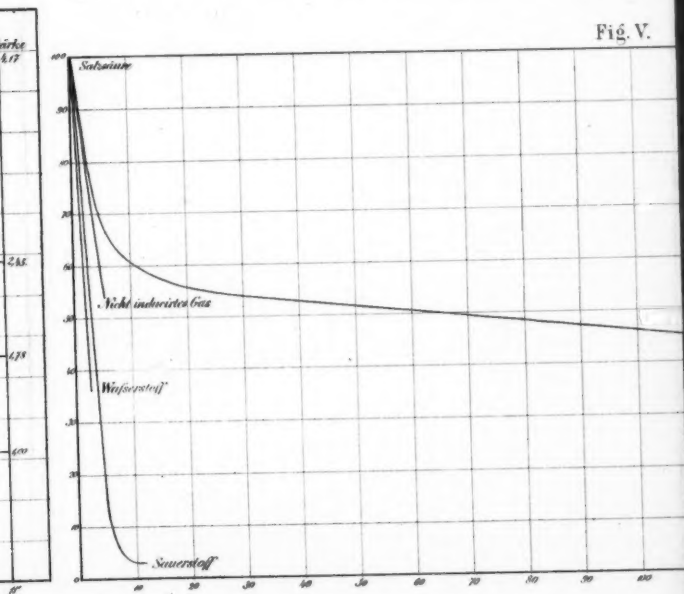


Fig. VII.

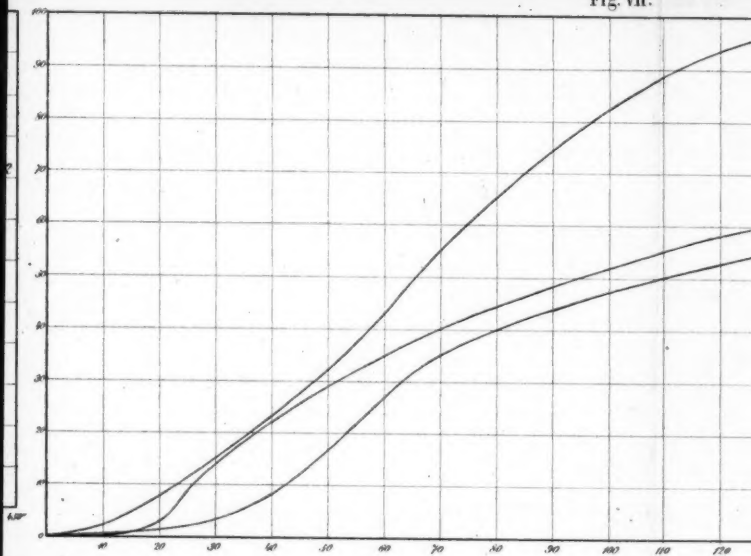
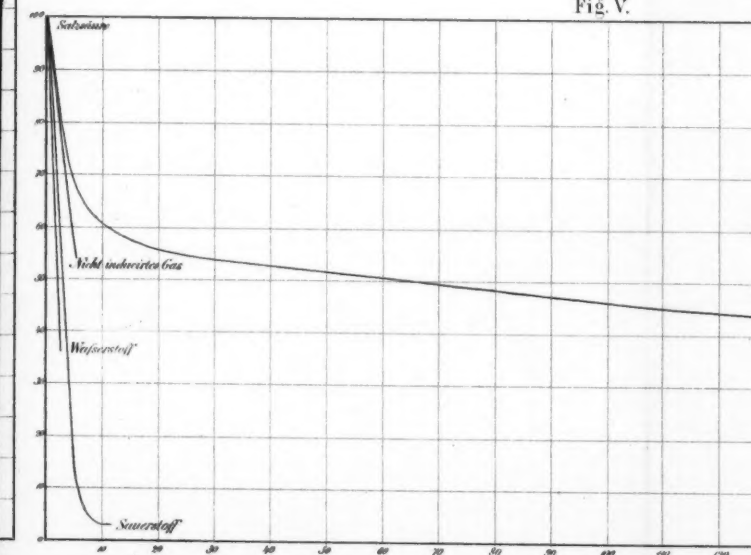


Fig. V.



Taf. V

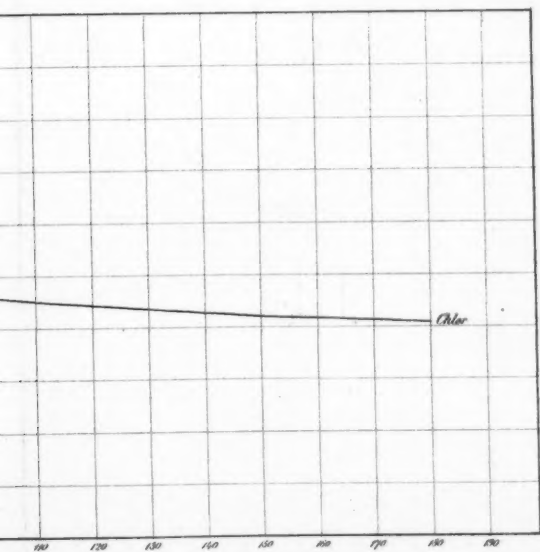
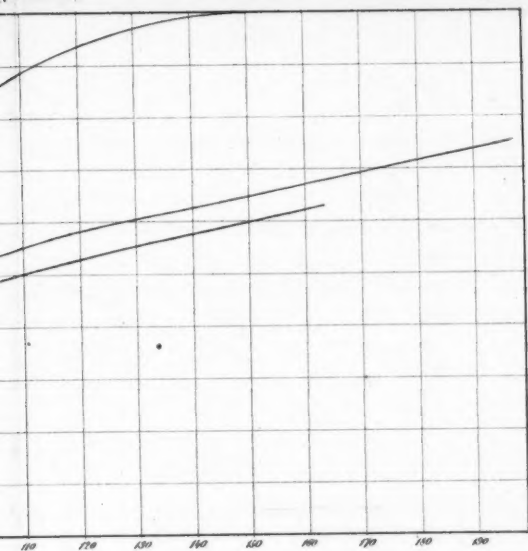


Fig. VI.

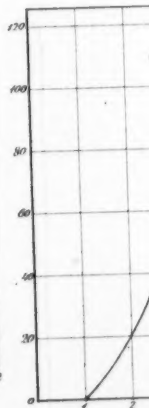
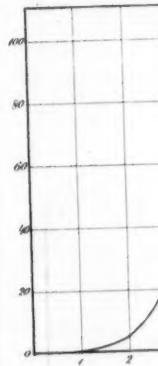
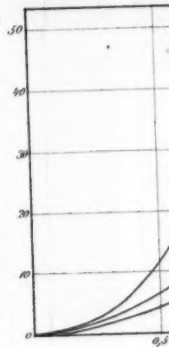
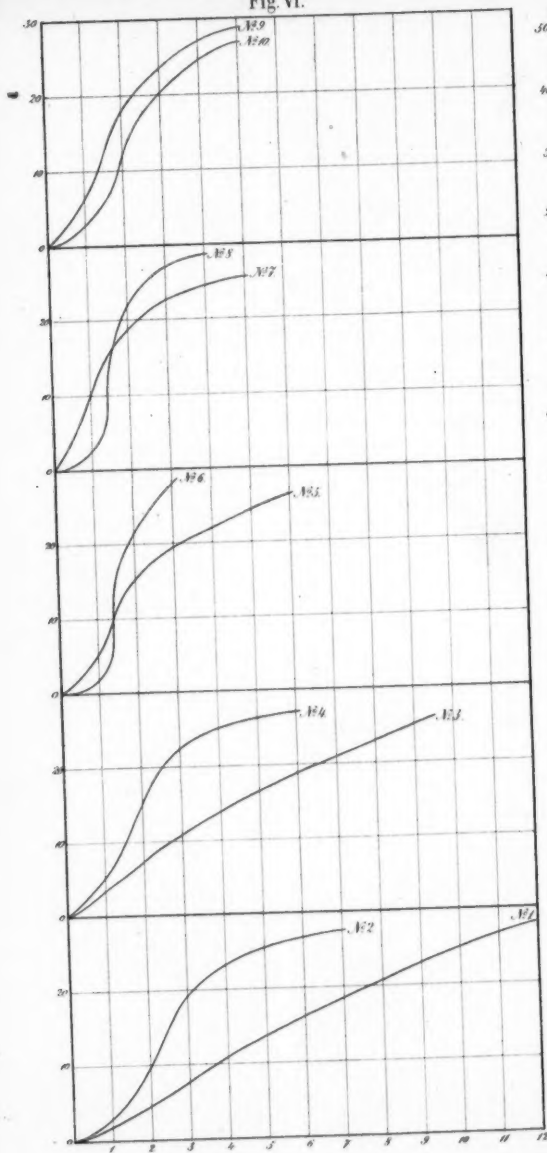


Fig. III.

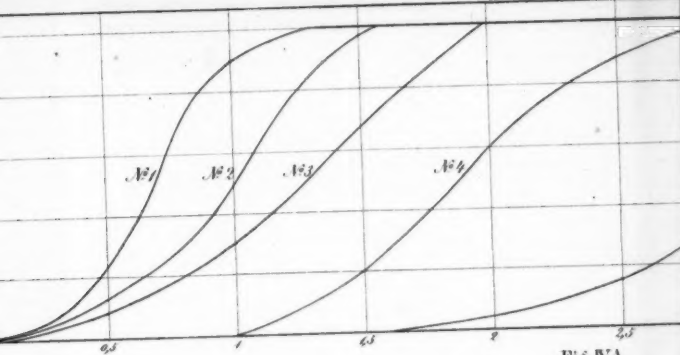


Fig. IV A.

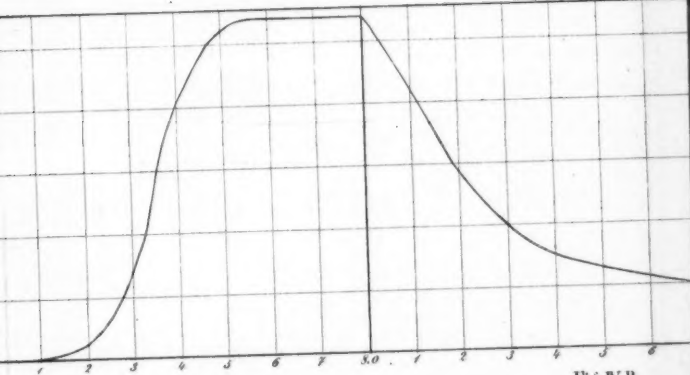


Fig. IV B.

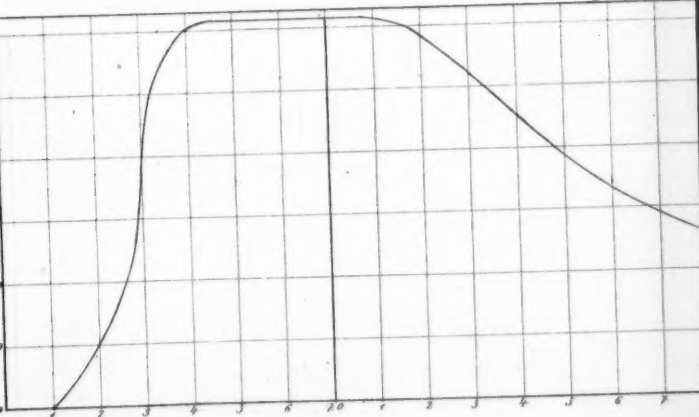


Fig. III.

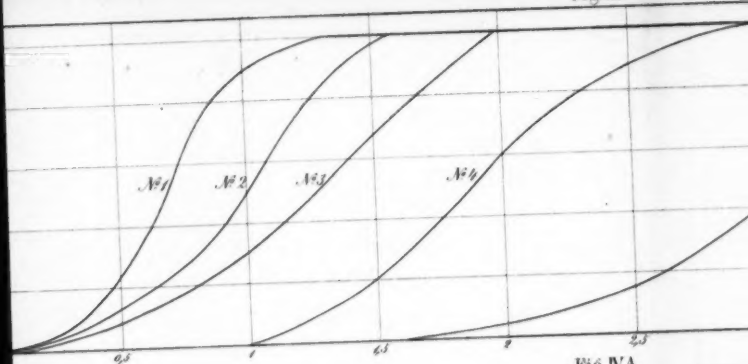


Fig. IV A.

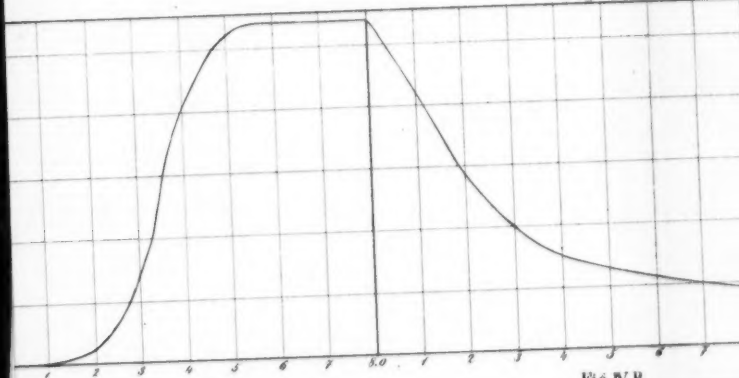


Fig. IV B.

